ELEKTROCHEMISCHE UND OBERFLÄCHENANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ELEKTROCHEMISCH GEBILDETEN KUPFEROXIDSCHICHTEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Horst-Dieter Speckmann
aus Solingen

Düsseldorf 1987

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543909_0008

ELEKTROCHEMISCHE UND OBERFLÄCHENANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ELEKTROCHEMISCH GEBILDETEN KUPFEROXIDSCHICHTEN

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Horst-Dieter Speckmann

aus Solingen

Düsseldorf 1987

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Düsseldorf

1. Gutachter: Prof. Dr. H.-H. Strehblow

2. Gutachter: Prof. Dr. J. W. Schultze

Tag der mündlichen Prüfung: 16.7.1987

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie (II) der Universität Düsseldorf unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H.-H. Strehblow und Herrn Prof. Dr. J. W. Schultze angefertigt.

Ich danke

Herrn Prof. Dr. H.-H. Strehblow und Herrn Prof. Dr. J. W. Schultze für ihre Anregung zu dieser Arbeit, ihre wissenschaftliche Anleitung und ihre ständige Diskussionsbereitschaft,

Herrn Dr. M. M. Lohrengel für viele klärende Gespräche, für wichtige Impulse zu dieser Arbeit, seine Unterstützung bei der Erstellung der Rechnerprogramme und bei meßtechnischen und theoretischen Problemen,

den Kollegen Herrn S. Haupt, Herrn U. Collisi und Herrn U. König für ihre Unterstützung bei Rechnerprogrammen, ihre freundschaftliche Zusammenarbeit und für viele fruchtbare Diskussionen,

Frau V. Mendorf und Frau C. Calinski für die Anfertigung vieler Abbildungen,

Herrn Dr. D. Rolle für Unterstützung und Zerstreuung

und dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für die finanzielle Unterstützung.

Ferner danke ich allen Mitarbeitern des Institutes für das kooperative und freundliche Klima.

Teilergebnisse, die im Rahmen dieser Arbeit entstanden, wurden vorab veröffentlicht bzw. in Posterbeiträgen oder Vorträgen vorgestellt:

H.-H. Strehblow, H.-D. Speckmann, Werkst. Korr. 35, 512 (1984): "Corrosion and Layer Formation of Passive Copper in Alkaline Solutions"

H.-D. Speckmann, M. M. Lohrengel, J. W. Schultze, H.-H. Strehblow, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 89, 392 (1985): "The Growth and Reduction of Duplex Oxide Films on Copper"

S. Haupt, U. Collisi, H.-D. Speckmann, H.-H. Strehblow, J. Electroanal. Chem. 194, 179 (1985): "Specimen Transfer from the Electrolyte to the UHV in a Closed System and Some Examinations of the Double Layer on Cu"

M. M. Lohrengel, J. W. Schultze, H.-D. Speckmann, Electrochim. Acta 31, 123 (1986): "The Equivalent Circuit Diagram of Oxide Films with a Limited Potential Drop"

S. Haupt, C. Calinski, U. Collisi, H. W. Hoppe, H.-D. Speckmann, H.-H. Strehblow in "Grundlagen von Elektrodenreaktionen", Dechema-Monographie 102, S. 33, VCH Verlagsgesellschaft (1986): "XPS und ISS Untersuchungen von Elektrodenoberflächen und Passivschichten mit einem Probentransfer in einer geschlossenen Anordnung"

S. Haupt, C. Calinski, U. Collisi, H. W. Hoppe, H.-D. Speckmann, H.-H. Strehblow, Surf. Interface Anal. 9, 357 (1986): "XPS and ISS Examinations of Electrode Surfaces and Passive Layers with a Specimen Transfer in a Closed System"

M. M. Lohrengel, J. W. Schultze, H.-D. Speckmann, H.-H. Strehblow, Electrochim. Acta 32, 773 (1987): "Growth, Corrosion and Capacity of Copper Oxide Films Investigated by Pulse Techniques"

H.-D. Speckmann, S. Haupt, H.-H. Strehblow, zur Veröffentlichung angenommen bei Surf. Interface Anal.: "A Quantitative Surface Analytical Study of Electrochemically Formed Copper Oxides by XPS and X-Ray Induced Auger Spectroscopy"

M. M. Lohrengel, J. W. Schultze, H.-D. Speckmann, Posterbeitrag zur Jahrestagung der "International Society of Electrochemistry" (ISE) in Salamanca 1985: "The Equivalent Circuit Diagram of Oxide Films with a Limited Potential Drop"

M. M. Lohrengel, J. W. Schultze, H.-D. Speckmann, H.-H. Strehblow, Beitrag zur ISE-Jahrestagung in Vilna 1986: "Growth, Corrosion and Capacity of Copper Oxide Films Investigated by Pulse Techniques"

Mit U. König und M. M. Lohrengel Vortrag auf dem "European Graduate Workshop on Computer Applications in Electrochemistry and Electrochemical Engeneering", 1986 in Naurod: "Computer Assisted Pulse Measurements of Fast Electrochemical Reactions"

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	4
1.1	Physikalische und thermodynamische Daten	5
1.2	Bisherige Untersuchungen	8
2.	Experimenteller Teil	18
2.1.1	Elektroden und Oberflächenbehandlung	18
2.1.2	Rauhigkeitsfaktor und Schichtdickenangaben	20
2.1.3	Potentialangaben	23
2.1.4	Zellen	23
2.1.5	Elektrolyte	24
2.2	Elektrische Meßanordnung	25
2.3	Vakuumspektroskopie	27
3.	Untersuchungen und Ergebnisse bei den pH-Werten 9 und 12	32
3.1	Einführung	32
3.2	Potentiodynamische Experimente	32
3.2.1	Partielle Reduktion und Reoxidation	34
3.2.2	Inselreduktionsmechanismus	37
3.2.3	Der Potentialabfall im Oxid und die elektronische Struktur	39
3.3	Potentiostatische Experimente mit potentiodynamischer Reduktion	45
3.3.1	Pulsprogramm	45
3.3.2	Reduktionsspektren	45
3.3.3	Kathodische Ladungen	52
3.3.4	Anodische Ladungen	56
3.3.5	Stromdichten	59
3.3.6	Elektrodenkapazität	64
4.	Untersuchungen und Ergebnisse bei den pH-Werten 13 und 14	75
4.1	Die Oxidbildung bei pH 14	75
4.1.1	Einführung	75

4.1.2	Die Oxidreduktion	77
4.1.3	Ladungsmengen	79
4.1.4	Stromdichten	88
4.1.5	Elektrodenkapazität	95
4.1.6	Ein Oxidwachstumsmodell für Kupfer bei pH 14	96
4.2	Untersuchungen mit der rotierenden Ringscheibenelektrode bei pH 13	109
4.2.1	Einführung	109
4.2.2	Potentiodynamische Experimente	109
4.2.3	Die zeitliche Auflösung und ihre Grenzen	112
4.2.4	Potentiostatische Oxidbildung	112
4.2.5	Korrosionsströme	120
4.2.6	Zu den Doppelpulsexperimenten	122
4.3	Oberflächenanalytische Experimente	124
4.3.1	Einführung	124
4.3.2	Meßprogramm	125
4.3.3	Peakauswertung	127
4.3.4	Die Dicke der Oxidschicht	133
4.3.5	Der Hydroxidanteil der Oxidfilme	135
4.3.6	Drehwinkelabhängige Messungen	139
5.	Der Einfluß des pH-Wertes auf die Oxidbildung	141
5.1	Einführung	141
5.2	Oxidreduktion	146
5.3	Oxidbildung und Korrosion	148
6.	Ein Ersatzschaltbild für die Duplexoxidschicht auf Kupfer	161
6.1	Diskrepanz zwischen konventionellen Ersatzschaltbildern und elektrochemischen Systemen	161
6.2	Das Ersatzschaltbild mit parallel geschalteten Dioden	165
6.3	Vergleich zwischen Ersatzschaltbild und elektrochemischem System	165

7.	Zusammenfassung	168
8.	Literaturverzeichnis	171
9.	Anhang	181
9.1	Rechnerprogramme	181
9.2	Liste der verwendeten Symbole	188

1. Einleitung

Kupfer bildet in schwach sauren bis alkalischen Lösungen passivierende oxidische Deckschichten. Sie sind von Bedeutung für den Korrosionsschutz und beeinflussen die elektrochemischen Prozesse an Kupferelektroden. In Abhängigkeit vom Elektrodenpotential und anderer geeigneter Parameter bilden sich Filme unterschiedlicher Dicke und unterschiedlicher Zusammensetzung, wobei auch lösliche Korrosionsprodukte auftreten. Unter geeigneten Präparationsbedingungen entstehen Oxidschichten, die sich als eines der wenigen Systeme photoelektrochemisch wie ein p-Halbleiter verhalten.

Ziel dieser Arbeit war es, durch eine weite Variation der Schichtbildungsparameter pH-Wert, Oxidbildungspotential und -zeit und durch Registrierung von Größen wie anodischer Ladungen, Oxidschichtdicken, der anodischen Gesamtströme sowie der Teilströme von Korrosion und Oxidbildung, der Elektrodenkapazität während der Oxidbildung sowie der potentiodynamischen Reduktionsspektren Erkenntnisse über die Identität, den Bildungsmechanismus und die Eigenschaften der oxidischen Deckschichten zu erhalten. Im Vordergrund stand dabei die Untersuchung der Oxidbildung bei kurzen Bildungszeiten, die Aufschluß über mögliche Umwandlungen der Oxide im Laufe der Zeit geben sollten und für die neu entwickelte experimentelle Techniken eingesetzt wurden.

Mit den Kapazitätsmessungen sollten die Halbleiter- bzw. Festkörpereigenschaften der Oxidschichten untersucht werden. Durch die Verwendung einer rotierenden Ringscheibenelektrode mit gespaltenem Ring stand eine weitere Methode zur Analyse der gebildeten Oxidschichten und zum simultanem Nachweis verschiedener Korrosionsprodukte während der Oxidbildung und der Reduktion zur Verfügung.

Zur oberflächenanalytischen Untersuchung der elektrochemisch gebildeten Kupferoxide sollte eine elektrochemische Experimentierzelle, die direkt an die UHV-Apparatur

angeschlossen werden konnte, entwickelt werden. Die Kupferoxidschichten sollten unter inerten Bedingungen aus dem Elektrolyten in die UHV-Apparatur überführt und dort quantitativ untersucht werden.

1.1 Physikalische und thermodynamische Daten

Metallisches Kupfer kristallisiert in einer kubisch dichtesten Kugelpackung (kubisch flächenzentriertes Gitter) /1,2/. Die Länge der Elementarzelle beträgt bei 18° C 0.3615 nm.

Dem Cu(I)-Oxid (Cuprit) läßt sich ebenfalls eine kubische Struktur zuordnen /1,2/. Die Elementarzelle weist bei 26° C eine Kantenlänge von 0.427 nm auf und beinhaltet zwei Moleküle. Die Struktur läßt sich beschreiben als kubisch flächenzentriertes Kationengitter mit Anionen in einem Viertel der tetraedrischen Lücken. Das Netzwerk aus Sauerstoff und Kupfer hat eine so geringe Dichte, daß Raum für ein zweites identisches Netzwerk vorhanden ist, welches das erste durchdringt, aber mit ihm nirgendwo durch eine Bindung verbunden ist.

Cu(II)-Oxid (Thenorit) hat eine monokline Elementarzelle mit den Abmessungen a_0=0.465 nm, b_0=0.341 nm, c_0=0.511 nm /1,2/. Der Winkel β beträgt 99°29'. Sie beinhaltet vier Moleküle.

Das Kristallsystem des Cu(II)-Hydroxids ist orthorhombisch /1,2/. Die Elementarzelle weist folgende Abmessungen auf: a_0=1.059 nm, b_0=0.523 nm, c_0=0.295 nm. Zwei Arten nichtäquivalenter Sauerstoffatome passen eher zu einem Oxidhydroxid. Bei OH-Gruppen, die an unterschiedliche Cu-Atome gebunden sind, ist der Abstand für Wasserstoffbrückenbindungen zu groß.

Das Phasendiagramm für das System Kupfer/Sauerstoff /3/ enthält an binären Verbindungen nur die beiden bisher erwähnten Kupferoxide, die als Phasen ohne Phasenbreite und ohne Mischbarkeit dargestellt werden.

Zahlreiche Angaben über thermodynamische Daten, die im Zusammenhang mit dieser Arbeit von Interesse sind, wie Löslickeitsprodukte, Existenzbereiche der verschiedenen Spezies, Pourbaix-Diagramme und Normalpotentiale für die in Frage kommenden Reaktionen finden sich bei Bertocci /4/, Parsons /5/ und Pourbaix /6/.

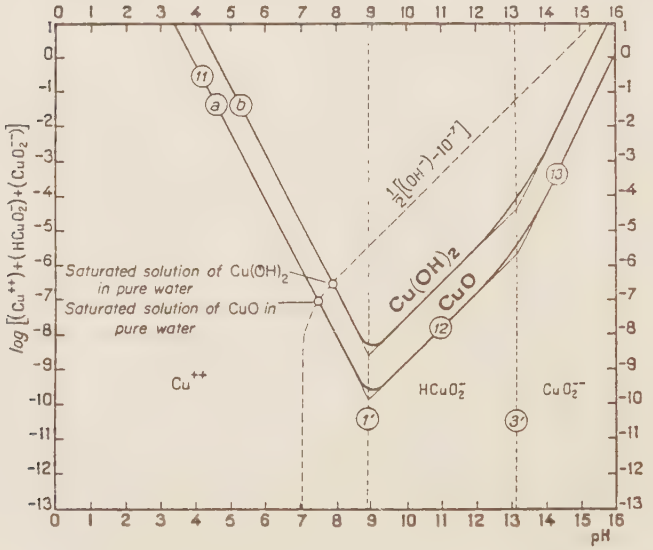


Abb. 1.1:

Einfluß des pH-Wertes auf die Löslichkeit von CuO und Cu(OH)2, /6/ entnommen.

Für metallisches Kupfer liegt das Potential der ladungsfreien Elektrode zwischen 0.06 und 0.1 V (NHE), falls eine spezifische Adsorption vernachlässigt werden kann /4/.

$Cu(OH)_2$ ist thermodynamisch weniger stabil als CuO /6/.

Die Löslichkeit von Cu_2O in Wasser liegt bei $7 * 10^{-7}$ Mol/l /7,8/. Für CuO beträgt die Löslichkeit $1.6 * 10^{-6}$ Mol/l und für $Cu(OH)_2$ $5.4 * 10^{-7}$ Mol/l /8/.
Abb. 1.1 aus /6/ zeigt die pH-Abhängigkeit der Gesamtlöslichkeit der verschiedenen zweiwertigen Cu-Ionen über CuO und $Cu(OH)_2$. Minimale Löslichkeit wird etwa bei pH 9 mit 10^{-10} Mol an löslichen Spezies über CuO erreicht.
Bis pH 8.91 überwiegen als gelöste Spezies Cu^{2+}-Ionen, dann dominieren bis pH 13.15 $HCuO_2^-$ – Ionen /6/. Bei höheren pH-Werten handelt es sich bei den gelösten Spezies in erster Linie um $(CuO_2)^{2-}$ – Ionen. Die wichtigsten Gleichgewichts- bzw. Bildungspotentiale lauten /6/:

Cu^+/Cu^{2+}	: 0.153 V
$Cu^+/HCuO_2^-$	: 1.733 V - 0.1773 V/pH
$Cu^+/(CuO_2)^{2-}$	: 2.510 V - 0.2364 V/pH
Cu/Cu_2O	: 0.471 V - 0.0591 V/pH
Cu/CuO	: 0.570 V - 0.0591 V/pH
$Cu/Cu(OH)_2$	: 0.609 V - 0.0591 V/pH
Cu_2O/CuO	: 0.669 V - 0.0591 V/pH
$Cu_2O/Cu(OH)_2$	: 0.747 V - 0.0591 V/pH

Die halbleitenden Eigenschaften der Kupferoxide sind meist nicht unter elektrochemischen Bedingungen, sondern durch Messungen bei hohen Temperaturen an thermisch erzeugten Oxiden durchgeführt worden.
Für die Dielektrizitätskonstante von Cu_2O werden Werte von 7 bis 12 /9,10/ angegeben. Aus Messungen des Halleffektes und der Thermospannung wird auf p-Leitung geschlossen /11,12/. Die Fehlordnung wird durch einen Metallunterschuß (Entstehung von Kupferionenleerstellen und einer äquivalenten Zahl von Defektelektronen) und nicht durch

einen Sauerstoffüberschuß auf Zwischengitterplätzen verursacht. Bei Oxidschichten, die durch Oxidation bei hohen Temperaturen und anschließender vorsichtiger Sauerstoffdosierung entstanden sind, läßt sich mit Thermospannungsmessungen eine n-Leitung nachwiesen. Bei elektrochemisch gebildetem Cu_2O wurde p-Leitung festgestellt /13/. Mit dem Bandschema haben sich mehrere Autoren beschäftigt /12,14-18/. Sowohl Leitungs- als auch Valenzband haben nach /14/ einen starken Cu-3d-Charakter, ein Übergang sollte also verboten sein. Nach /19/ hat das Leitungsband 4s- Charakter. Die Werte für die Bandlücke liegen zwischen 1.69 und 2.18 eV, wobei die neuere Literatur zu den höheren Werten tendiert. In der Bandlücke werden Akzeptorniveaus 0.35 und 0.65 eV über dem Valenzband /12/ sowie verschiedene Leerstellen- und Leerstellenassoziat-Niveaus beschrieben /19/. Für das Flachbandpotential wurde photoelektrochemisch ein Wert von -0.47 V SCE (pH 13) /20/ bzw. -0.28 V SHE (pH 13) /21/ bestimmt, der gut mit dem aus dem Oxidwachstum bestimmten Wert übereinstimmt /22/.
Für CuO wird für die Dielektrizitätskonstante ein Wert von 18 angegeben /9/. Elektrochemisch erzeugtes CuO ist möglicherweise ein n-Halbleiter /13/, in der Literatur wird Bulk-CuO als n-, p- oder auch i- Halbleiter beschrieben /13,23/. Für die Bandlücke existieren Werte von 0.6 bzw. 1.7 eV /23,24/, wobei die Breite der Bandlücke als unsicher gilt /10/. Das Flachbandpotential liegt bei 0.96 V HESS /23/, 0 V SCE (pH 13) /20/ bzw. 0 V SHE (pH 13) /21/. Die Bandkanten liegen bei -0.5 bzw. 1.2 V HESS /23/.

1.2 Bisherige Untersuchungen

Seit den Untersuchungen von Müller /25/, Hickling und Taylor /26/, Ohse /27/ und Shams El Din und Abd El Wahab /28/ wurde die Oxidbildung vielfach mit elektrochemischen /7,13,20-22,29-75/, zusätzlich mit spektroskopischen /48-70/, bzw. struktur- und oberflächenanalytischen Methoden /47,54,71-75/ untersucht. Die Messungen zeigten, daß am

Kupfer im Potentialbereich zwischen dem Oxidbildungspotential von Cu_2O und der Sauerstoffentwicklung verschiedene Oxide gebildet werden, die sich auch elektrochemisch reduzieren lassen (s. auch /55,73/.

Eine breitere Übersicht über Untersuchungen am Kupfer ist in /22/ gegeben. Von den bisher veröffentlichen experimentellen Beobachtungen sind hier im folgenden die ausgewählt, die in unmittelbarem Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit stehen.
Das Interesse konzentrierte sich bisher auf die Oxidations- und Reduktionsvorgänge, die zu Peaks in Stromspannungskurven führen, das Wachstum von Cu_2O, die Abnahme des anodischen Stroms bei höheren Potentialen, die bei hohen pH-Werten besonders ausgeprägt ist und die Struktur und Zusammensetzung der Passivschicht bei höheren Potentialen.

Potentiodynamische Oxidbildung

In den potentiodynamischen Stromspannungskurven werden im Potentialbereich zwischen deckschichtfreier Elektrode und Sauerstoffentwicklung bis zu 5 anodische Peaks unterschiedlicher Intensität beschrieben /34/, die mit zunehmendem Potential der Bildung von löslichen Cu(I)-Spezies (Peak 1), Cu_2O (Peak 2), löslichen Cu(II)-Spezies (Peak 3), $Cu(OH)_2/CuO$ (Peak 4) und löslichen Cu(III)-Spezies (Peak 5) zugeordnet werden. Peak 1 ist vernachlässigbar und wird von anderen Autoren /52/ als Sauerstoffadsorption gedeutet. Peak 3 und 4 liegen so dicht zusammen, daß sie von anderen Autoren entweder als ein Peak /29,41,51,52,55,66,73/ oder als Peak mit Schulter /64,67/ betrachtet werden. Außerdem haben der pH-Wert und die Vorschubgeschwindigkeit Einfluß auf die Separation und die Lage des Maximums /42/. Für Potentiale unter 1.6 V treten Cu(III)-Bildung und Sauerstoffentwicklung nicht auf. In diesem Potentialbereich stimmen die veröffentlichten mit den eigenen Experimenten qualitativ überein. Die beiden wichtigen anodischen Peaks

werden im folgenden mit AI (bei tieferen Potentialen) und AII (bei höheren Potentialen) bezeichnet.

Verschiedene Methoden wurden zur Charakterisierung der mit den Peaks verbundenen Prozessen unternommen. Diese reichen von der Variation der Vorschubgeschwindidgkeit /34/ bis zu photoelektrochemischen /21,51,64/, reflexionsspektroskopischen /67/, ellipsometrischen /52/, ramanspektroskopischen /66/, photoakustischen /55/, oberflächenanalytischen /73/ Untersuchungen und dem Einsatz einer rotierenden Ringscheibenelektrode /29/.
Bei Peak AI wird in erster Linie Cu_2O im Bereich weniger Monolagen gebildet, bei Peak AII Cu(II)— Spezies, wobei unterschiedliche Auffassungen darüber bestehen, ob sich die Cu(II)-Spezies aus Cu_2O oder aus metallischem Cu bilden und ob es sich um $Cu(OH)_2$, CuO oder $Cu(OH)_4^{2-}$ handelt. Das Entstehen verschiedener Produkte kann auch durch den unterschiedlichen pH-Wert der Elektrolyte verursacht sein.

Reduktionsmechanismus

In der anschließenden Reduktionsflanke werden von den meisten Autoren 2 Reduktionspeaks beobachtet, die allerdings unterschiedlich gedeutet werden. Arvia und Mitarbeiter /37/ nehmen an, daß bei dem Reduktionspeak bei höheren Potentialen (II) CuO zu metallischem Kupfer reduziert wird. Beim kathodischeren Reduktionspeak (I) findet die Reduktion $Cu_2O \rightarrow Cu$ statt. /36/ und /42/ deuten den Peak II als Reduktion von CuO zu Cu_2O, die aber nicht quantitativ verläuft. Deshalb werden bei Peak I CuO und Cu_2O zu Cu reduziert. Der Großteil der anderen Arbeiten /34,55,64,67,73/ ordnet dem Peak II die Reduktion $CuO \rightarrow Cu_2O$ und I die Reduktion $Cu_2O \rightarrow Cu$ zu. Die Richtigkeit dieser Zuordnung wird durch XPS- /73/ und PAS-Untersuchungen /55/ bewiesen.

/67/ führte potentiodynamische Untersuchungen mit unterschiedlichen Umkehrpotentialen durch. Aufgrund der

beobachteten Peakverschiebungen während der Reduktionsflanken wird für tiefere Potentiale die Bildung einer Spezies CuOH postuliert, die bei höheren Potentialen zu Cu_2O dehydratisiert wird, was zu einer Peakverschiebung zu tieferen Potentialen führt. Der analoge Effekt wird auch für Peak II diskutiert.

Kinetik des Oxidwachstums

Cu_2O

Von den bisher diskutierten Arbeiten favorisieren /29,64,73/ einen Festkörpermechanismus für die Bildung von Cu_2O, während /41/ als ersten Schritt eine elektrochemische Auflösung von Cu(I) mit anschließender chemischer Ausfällung von Cu_2O annimmt. Nach /52/ beginnt die Oxidbildung mit einer Elektrosorption von Sauerstoffspezies im Submonolagenbereich.
Es gibt 3 Versuche, dieses System zu quantifizieren. /30/ formuliert ein Keimbildungs- und Wachstumsmodell, bei dem mobile Oberflächenzustände (wahrscheinlich OH) an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt gebildet werden. Übersättigung führt zur Bildung von Oxidkeimen an Gitterstufen oder Kristallitgrenzen. Der Konzentrationsabfall der Oberflächenspezies läßt die Keimbildungsrate sinken, und die Keime wachsen linear entlang von Stufen oder Grenzen weiter. Abweichungen von diesem Mechanismus sind gerade unter potentiostatischen Bedingungen /44/ durch Kopplung einzelner Reaktionsschritte zu erwarten.
Die ebenfalls galvanostatisch ermittelten kinetischen Daten von /7/ lassen sich durch ein Keimbildungs- und Wachstumsmodell ähnlich zu /30/ beschreiben. Bei dem elektrochemischen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt handelt es sich um die Auflösung von Cu als Cu(I) an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt, dessen Existenz Miller durch Untersuchungen mit der rotierenden Ringscheibenelektrode

belegt /29/. Keimbildung und dreidimensionales Wachstum geschehen unter Verbrauch der gelösten Spezies, es handelt sich also um einen Auflösungsausfällungsmechanismus. Bei beiden Untersuchungen liegen die Schichtdicken im Monolagenbereich.

Zu ähnlichen Ergebnissen kommt /40/ mit potentiostatischen Einfach- und Doppelpulsen bei etwa 0.6 V an polykristallinen Kupfer- und Kupferamalgamelektroden. Nach Auflösung von Cu(I) bildet sich eine Cu_2O-Schicht, die die Dicke einer Elementarzelle hat. An polykristallinem Cu nimmt die Schichtdicke weiter zu, weil Unregelmäßigkeiten der Oberfläche durch die Elementarzellenschicht als Ausgangspunkte für weiteres dreidimensionales Wachstum dienen.

Die galvanostatischen Untersuchungen von /53/ sprechen ebenfalls für einen Auflösungsausfällungsmechanismus, da die Schichtdicke linear mit der Zeit zunimmt und für das gebildete Cu_2O eine Dichte von 4.8 g/cm^3 statt 6 g/cm^3 berechnet wurde, was auf eine lockere, poröse Struktur schließen läßt. Aus der Transitionszeit läßt sich eine kritische Oberflächenkonzentration von $1.8 * 10^{-5}$ M abschätzen.

Nach neueren Arbeiten /74,75/ bildet sich Cu_2O unter potentiostatischen Bedingungen nach einem Festkörpermechanismus.

Oxidbildung und Korrosion bei höheren Potentialen

Die bei höheren Potentialen einsetzende Cu(II)-Bildung wird kontrovers diskutiert, was den Verbleib der bereits gebildeten Cu_2O Schicht, den Mechanismus der Cu(II)-Bildung, den Einfluß der Korrosion und den Passivierungsmechanismus angeht. Die Untersuchungen wurden vor allem in stärker alkalischen Lösungen bei pH $\geq$ 13 durchgeführt /26,29,31,34-37,42,53,55,64,66,71,74,75/, Untersuchungen in schwächer alkalischen Lösungen liegen ebenfalls vor /31,42,64,73/.

Bei der zuerst gebildeten Cu(II)-Spezies handelt es sich nach /26/ und /42/ um CuO, nach /31,35,71,73/ wird zunächst $Cu(OH)_2$ gebildet. Nach /71/ bilden sich unter potentiostatischen Bedingungen bei 0.8 V < E < 0.9 V 2 $Cu(OH)_2$-Phasen: Eine dünne $Cu(OH)_2$ Schicht bildet sich nach einem Festkörpermechanismus. Hierauf wächst aus der an Cu(II) übersättigten Lösung eine zweite, dickere Schicht auf. Die zwei Schichten stehen im Gegensatz zum einfachen Auflösungsausfällungsmechanismus nach /29/. Die Ergebnisse stützen sich auch auf Untersuchungen mit SEM und mit Röntgen- bzw. Elektronendiffraktometern. Starkes Rühren (Scheibenelektrode) kann die Ausbildung der zweiten Schicht verhindern. /35/ nimmt als ersten Schritt des Cu(II)-Auflösungsmechanismus die Reaktion $Cu + 2\ OH^- - 2\ e^- \rightarrow Cu(OH)_2$, auf die die schnelle, im Gleichgewicht befindliche Reaktion $Cu(OH)_2 + 2\ OH^- \rightarrow Cu(OH)_4^{2-}$ folgt. Es handelt sich nicht um einen einfachen Auflösungsausfällungsmechanismus, da das Übergangspotential vom Aktiv- in den Passivbereich nicht von der Umdrehungsgeschwindigkeit der Scheibenelektrode abhängt. Die Passivierung wird durch die starke $Cu(OH)_2$ – Bildung bewirkt. Für stationäre Elektroden werden größere Schichtdicken erreicht.
Nach /29,37,53,75/ bildet sich nach einem Auflösungsausfällungsmechanismus zunächst lösliches Cu(II), das von Miller auch nachgewiesen wurde und nach /53/ u. a. auch durch komplette Oxidation der zunächst gebildeten Cu_2O-Schicht entsteht.
/36,64,66/ unterscheiden im zeitlichen Ablauf nicht zwischen der Bildung von $Cu(OH)_2$ und löslichem Cu(II). Nach /36/ wirkt Cu_2O möglicherweise passivierend, was die abfallende Flanke von Peak AI erklärt. Der Anstieg von AII wird durch die partielle Oxidation von Cu_2O zu Cuprat verursacht.

Zwei Arbeiten /73,75/ beschäftigen sich mit dem gesamten interessierenden Potentialbereich und setzen auch oberflächenanalytische Verfahren ein.

/75/ untersucht potentiostatisch in erster Linie die Natur des Passivfilms bei pH 14 und faßt die früheren Arbeiten dieser Gruppe /34,35,39,71,72,74/ bei tieferen Potentialen zusammen. Bei Potentialen bis 780 mV wird nach einem Festkörpermechanismus nur Cu_2O /74/ gebildet.
Das ist auch das erste Reaktionsprodukt bei höheren Potentialen. Durch Poren im Oxid bildet sich dann lösliches Cu(II) aus metallischem Kupfer. Dabei führt die Oxidation von Cu_2O zu Cuprat zu einer Vergrößerung dieser Poren /71/. In ungerührten Lösungen wird eine lokale Übersättigung bzgl. CuO und $Cu(OH)_2$ erreicht, es bildet sich ein Überzug aus $Cu(OH)_2$ oder CuO, der die Elektrode nur partiell passiviert und an einer rotierenden Scheibenelektrode nicht gebildet wird.
Für Potentiale zwischen 0.79 und 0.99 V treten in den potentiostatischen Stromtransienten anodische Peaks auf, die ihre Ursache in der Keimbildung und dem Wachstum der $Cu(OH)_2$- Schicht haben sollen. Das Peakmaximum entspricht der maximalen Bildungsgeschwindigkeit dieser Schicht. Der Stromanstieg wird mit Bildung und Wachstum der $Cu(OH)_2$ Keime, der Stromabfall mit Überlappung der $Cu(OH)_2$-Kristalle und der Bedeckung der Oberfläche erklärt. Die integrierte Peakfläche ist ein Maß für das Wachstum von $Cu(OH)_2$. Durch Vergleich mit der durch potentiostatischer Reduktion bei -230 mV bestimmten Reduktionsladung von bis zu 1 Ccm^{-2} /71/ wird der Korrosionsanteil zu 10 - 25 % abgeschätzt. Die stationären anodischen Ströme sind rührabhängig und hoch, was für einen transportkontrollierten Auflösungsprozeß spricht.
Für höhere Potentiale nehmen die Ladungsmengen, die nun rührunabhängigen stationären Ströme und der Korrosionsanteil stark ab. Der Auflösungsprozeß wird nun durch eine Oberflächenreaktion kontrolliert.
Auch mit XPS ist die Unterscheidung der verschiedenen Cu-Spezies schwierig /74/. In einer Inertgasbox gebildete Cu_2O – Schichten auf Cu können anhand der durch

Röntgenstrahlung induzierten Augersignale untersucht werden. Wenn die Oxidschicht aus Cu_2O, $Cu(OH)_2$, das sich unter Röntgenbestrahlung zersetzt, und CuO besteht, müssen die Informationen aus den Peakverschiebungen des Cu $2p_{3/2}$ Peaks, des O1s – Peaks und der relativen Intensitäten der beiden unter der Enveloppe des Shake-up Peaks liegenden Peaks von CuO und $Cu(OH)_2$ durch Fitprogramme ausgewertet und kombiniert werden, was zu halbquantitativen Aussagen führt. Für Potentiale < 0.97 V besteht der Oxidfilm aus $Cu_2O/Cu(OH)_2$, darüber wird auf der Oberfläche CuO gebildet. Zusammenfassend läßt sich die Cu(II)-Oxidbildung in drei Potentialbereiche einteilen:
Bis 0.81 V ist die Metallauflösung fast im Gleichgewicht, der Cu(II)-Einbau in die Schicht ist geschwindigkeitsbestimmend. Die Schichtbildungsladung nimmt ab, da die Keimbildungsrate mit dem Potential steigt.
Bis 0.97 V wird das Kristallwachstum durch den Transport von der Auflösungs- zur Einbaustelle bestimmt, da nach einer schnellen Keimbildung die Cu(II) – Korrosion durch das Anwachsen der Cu_2O–Schicht beschränkt wird, was zu einem Ladungsplateau führt.
Für höhere Potentiale (> 1.02 V) ist die Metallauflösungsgeschwindigkeit zu gering für eine Übersättigung an $Cu(OH)_2$, also müssen die Poren im Cu_2O nun durch das mit XPS in diesem Potentialbereich nachgewiesene CuO passiviert werden. Bei potentiostatischen Experimenten bei höheren Potentialen kann sich der poröse Cu_2O Film nicht entwickeln, bevor er mit einer dünnen CuO Schicht bedeckt ist. Cu_2O wird immer als Hauptanteil der Schicht beobachtet.

/73/ konnte mit seinen Untersuchungen bei pH $\leq$ 9 mit XPS-Drehexperimenten und ISS durch die Intensitätszunahme der XPS Signale für Cu(II) und des Plateaus im Tiefenprofil bei etwa 50 Atom% Cu beweisen, daß bei Duplexschichten aus Cu_2O und $CuO/Cu(OH)_2$ die Cu(II) – Schicht im Kontakt mit dem Elektrolyten steht.

Die schwach ausgeprägte Doppelstruktur des O1s-Peaks kann dann als Hinweis auf das Vorliegen von $Cu(OH)_2$, zumindest in den äußeren Oxidlagen gewertet werden.
Da es an der Phasengrenze zum Elektrolyten wächst, sollte es durch Oxidation von Cu_2O gebildet werden. In Abhängigkeit vom Elektrodenpotential bleibt die Cu_2O – Schichtdicke konstant, sobald sie von einer Cu(II)-Schicht bedeckt ist. Diese wächst linear mit dem Elektrodenpotential und stellt wohl das eigentliche Hindernis für die Migration von Cu-Ionen dar, sobald die Cu(I)-Schicht durch Bildung der Cu(II)-Schicht gestört wird. Für die Bildung dieser dünnen Oxidschichten ist eine Ausfällung aus einer übersättigten Lösung vor der Elektrode nicht sehr wahrscheinlich, deshalb wird ein Festkörpermechanismus angenommen.
Zusätzliche Bestätigung erhält dieses Schichtenmodell durch PAS-Untersuchungen /55,60/, die die Reduzierbarkeit der Cu-Oxide, den Reduktionsmechanismus und das Vorhandensein von Cu_2O im Potentialbereich der Cu-II Bildung belegen.

Das von /75/ vorgeschlagene Porenmodell wird von einer jüngeren Arbeit /64/ aufgegriffen, um den Anstieg der Elektrodenkapazität bei höheren Potentialen zu erklären. Der Kapazitätsanstieg während der Stromspannungskurve erfolgt allerdings erst bei Potentialen, bei denen bereits eine Duplexschicht vorhanden ist. Er erfährt in der vorliegenden Arbeit eine andere Erklärung.

Eigene potentiostatische Untersuchungen mit anschließender potentiodynamischer Reduktion bei pH 12 während der Diplomarbeit /22/ zeigten, daß bei einer Oxidbildung in einem Zeitbereich von 0.1 ms bis 1000 s bei kürzeren Zeiten eine Spezies CuO_x gebildet wird, die für längere Zeiten in Cu_2O und CuO aufspaltet. CuO_x, Cu_2O und CuO wachsen im gesamten Zeitbereich nach einem Hochfeldmechanismus. Die Schichtdickenzunahme erfolgt nach einem reziprok logarithmischen Wachstumsgesetz. Die Elektrodenkapazität von CuO_x bzw. Cu_2O, die während der Reduktionsflanke gemessen

wurde, erfüllt die Kondensatorgleichung und ergibt eine sinnvolle Dielektrizitätskonstante. Unter den gewählten Bedingungen wird die Oxidbildungskinetik für Bildungspotentiale > 1.2 V durch Bildung und Reduktion einer weiteren Spezies verkompliziert, deren Reduktionsladung annähernd linear mit t zunimmt und große Beträge erreicht.

2. Experimenteller Teil

2.1.1 Elektroden und Oberflächenbehandlung

Es wurden vier Typen von Meßelektroden verwendet: Kupferdrähte, verkupferte Golddrähte, Ringscheibenelektroden und spezielle Elektroden für die Vakuumspektroskopie. Die Kupferdrähte bestanden aus 99.99 %igem Kupfer, waren 2.4 cm lang bei einem Durchmesser von 0.25 mm und hatten eine Oberfläche 0.19 cm^2. Sie wurden mit einer Mischung aus kalt- und warmhärtendem Polyesterharz in ein an einem Ende verjüngtes Glasrohr eingekittet. Vor den Experimenten wurden die Kupferdrähte in einer Mischung aus 70 % Orthophosphorsäure und 30 % Wasser mit ca. 0.2 A für einige Sekunden elektropoliert. Diese Elektroden wurden bei einem Teil der in Kap. 3 beschriebenen Messungen benutzt.
Für die in den Kapiteln 3, 4.1 und 5 beschriebenen Messungen wurden verkupferte Golddrähte verwendet. Auf die in ein Glasrohr eingeschmolzenen Drähte wurde nach Wechselstromätzen in konz. HNO_3 aus einer schwefelsauren (0.1 m) Kupfersulfatlösung (0.1 m) 100 s lang Kupfer mit 2 mA abgeschieden. Bei den potentiostatisch/potentiodynamischen Messungen wurde zusätzlich das Drahtende mit einem Glaskügelchen abgedeckt, um jeden Einfluß auf den Feldlinienverlauf im Elektrolyten und auf die Oxidbildung im Submonolagenbereich zu verhindern. Die Vorteile der verkupferten Goldelektroden bestehen in der Begrenzung lokaler Korrosionsphänomene in schwächer alkalischen perchlorathaltigen Elektrolyten. Außerdem wird die Elektrode durch mehrmalige Präparation nicht gedünnt. Ferner existiert keine Einkittstelle mit Elektrolytkontakt. Die Rauhigkeit und das elektrochemische Verhalten der beiden Elektrodentypen ist nahezu gleich.

Die Herstellung der Ringscheibenelektroden mit gespaltenem Ring erfolgte analog /76,77/. Die Elektrode besteht aus einem Zylinder aus 99.999 %igem Cu mit 3.4 mm Durchmesser.

Die Scheibenoberfläche beträgt 0.09 cm^2. Der Kupferzylinder ist in einem Abstand von 0.33 mm von 2 Platin-Halbringen konzentrisch umgeben, die bei einer Dicke von 0.4 mm eine Oberfläche von 0.025 cm^2 je Halbring aufweisen. Sie waren elektrisch isoliert und konnten so zum simultanen Nachweis von Cu(I)-Korrosionsprodukten durch Oxidation als auch von Cu(II) - Korrosionsprodukten durch Reduktion am Halbring benutzt werden. Die Zwischenräume zwischen den Elektroden und dem äußeren Plexiglasmantel mit einem Außendurchmesser 2 cm und einer Wandstärke 0.2 cm wurden mit einem Epoxidharz ausgegossen. Der Übertragungsfaktor wurde sowohl mit einer $K_3(Fe(CN)_6)$-Lösung durch Reduktion von $Fe(CN)_6^{3-}$ an der Scheibe und anschließender Oxidation des gebildeten $Fe(CN)_6^{4-}$ an den Halbringen als auch durch potentiostatische Kupferauflösung in 0.1 n H_2SO_4 mit Reduktion an den Halbringen zu jeweils 14% bestimmt.
Die Stirnseite der Elektrode wurde vor der Verwendung mechanisch mit Diamantspray verschiedener Körnungen (10, 3, 1 µm) poliert. Die Reinigung der Platinhalbringe erfolgte in der Meßzelle durch alternierende Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung durch Veränderung der Halbringpotentiale vor den Experimenten.

Für die oberflächenanalytischen Untersuchungen wurden konische Proben aus 99.999%igem Kupfer verwendet. Der größte Durchmesser von 1 cm, der zu einer Probenoberfläche 0.79 cm^2 führt, wird an der Stirnseite erreicht, die auch für die Untersuchungen benutzt wird. Mittels eines Gewindes auf der Rückseite lassen sie sich auf einen Probenträger aufschrauben.
Vor den Untersuchungen wurden die Proben mit Diamantspray unterschiedlicher Körnung (bis 1 µm) mechanisch und anschließend in 70 %iger wäßriger H_3PO_4 elektropoliert. Nach der Montage auf den Probenträger wurde in der an das UHV System angeschlossenen elektrochemischen Anordnung bei Potentialen $E \leq 0$ V (HESS) reduziert. Nach der Untersuchung

von Oxidschichten, die dicker als 2 nm waren, wurde erneut poliert.

Als Gegenelektroden dienten flache Goldbleche und bei den Ringscheibenuntersuchungen Platinbleche mit ca. 4 cm^2 Oberfläche. Bei den potentiostatisch / potentiodynamischen Umschaltmessungen am Draht wurde eine 6 cm^2 große, zylindrische Goldfolie verwendet.
Die kleine elektrochemische Zelle innerhalb der geschlossenen Anordnung enthielt als Gegenelektrode einen an ihrem Boden angebrachten ringförmigen Platindraht.

Das Meßelektrodenpotential wurde gegen eine Hg/HgO/ 1 m NaOH Bezugselektrode (E = 0.14 V) gemessen, die mit den Meßzellen über einen Elektrolytheber mit Haber-Luggin – Kapillare verbunden war.
Bei den potentiostatisch / potentiodynamischen Umschaltmessungen am Draht wurde eine Palladiumhydridelektrode (E = 0.05 V HESS) /78-81/ verwendet. Der entscheidende Vorteil der Palladiumhydridelektrode ist ihr kleiner Quellwiderstand /82/, der im potentiostatischen Regelkreis kleine Einstellzeiten erlaubt. Aus Gründen der Widerstandsanpassung und möglicher Kontamination der Meßelektrode wurde sie ebenfalls über einen Elektrolytheber mit Haber-Luggin Kapillare verbunden. Das Bezugselektrodenpotential wurde mit einer Hg/Hg_2SO_4/1 m Na_2SO_4 (E= 0.68 V) bei pH 9 bzw. mit einer Hg/HgO/1 m NaOH Elektrode in stärker alkalischen Lösungen kontrolliert.

2.1.2 Rauhigkeitsfaktor und Schichtdickenangaben

Die relative Rauhigkeit der Meßelektrode wurde bei den potentiostatisch/potentiodynamischen Messungen am Draht vor jedem Experiment bestimmt. Sie sollte einen Vergleich von Daten, die in umfangreichen Meßserien nicht direkt aufeinanderfolgend ermittelt wurden, absichern.

Nach der galvanostatischen Bildung von 1 bis 2 Monolagen Oxid mit 40 µA in einem vorgegebenen Potentialbereich wurde die Schicht anschließend galvanostatisch reduziert. Die gemessene Dauer der Reduktion bis zu einem vorgegebenen Potential ist proportional zur Reduktionsladung und unter gleichbleibenden Bedingungen (Strom, Potentialgrenzen) ein relatives Maß für die Änderung der Oberflächenrauhigkeit. Die Rauhigkeit ändert sich vor allem durch Oxidbildungen bei höheren Potentialen während langer Zeiten, wobei dickere Schichten gebildet werden.

In solchen Fällen kann auch die Reduktion löslicher Korrosionsprodukte merklich zur Dauer der galvanostatischen Reduktion beitragen und damit eine Aufrauhung vortäuschen. Deshalb wurde nach einem starken Anstieg von r die Meßelektrode neu präpariert und der Elektrolyt gewechselt.

Bei Bildung sehr dicker Oxidschichten kann durch das Wachstum nach einem Hochfeldmechanismus eine Glättung auftreten, die r verringert.

Die relativen Rauhigkeitsfaktoren wurden durch Ladekurven in einem festen Potentialbereich gegen HESS aufgenommen. Sie sollten deshalb bei verschiedenen pH-Werten prinzipiell vergleichbar sein, allerdings wirken sich pH-abhängige Veränderungen der Schichtbildung auch auf die Ladekurven aus. Bei verschiedenen pH-Werten aufgenommene Rauhigkeitsfaktoren enthalten deshalb systematische Fehler. Ein Vergleich einer größeren Anzahl von Meßwerten zeigt, daß die Rauhigkeitsfaktoren bei pH 14 und bei pH 12 größer ausfallen als bei pH 9 oder 13, was bei pH 14 25% kleinere und bei pH 12 10% kleinere Ladungsmengen ergibt. Qualitativ führen Verwendung bzw. Nichtverwendung der relativen Rauhigkeit zu gleichen Ergebnissen.

Bei den Untersuchungen mit der rotierenden Ringscheibenelektrode und den oberflächenanlytischen Untersuchungen wurde keine relative Rauhigkeit berücksichtigt. Diese Tatsache und die unterschiedliche

Probenpräparation führt bei den Ringscheibenexperimenten zu größeren Reduktionsladungen.
Bei den vakuumspektroskopischen Untersuchungen wird die größere Rauhigkeit beim Vergleich oberflächenanalytisch und elektrochemisch bestimmter Schichtdicken diskutiert (Kap. 4.3).

Die Angabe von aus Reduktionsladungen Q erhaltenen Schichtdicken d ist problematisch, da nach

$$d = Q\ V_{mol}/z\ F\ r \qquad (2.1)$$

$V_{mol}(Cu_2O) = 23.9\ cm^3/Mol$
$V_{mol}(CuO) = 12.3\ cm^3/Mol$
$V_{mol}(Cu(OH)_2) = 29.0\ cm^3/Mol$

die Kenntnis der stöchiometrischen Zusammensetzung des Oxids/Hydroxids, der Dichte sowie des Rauhigkeitsfaktors r notwendig ist. Bei CuO und $Cu(OH)_2$ unterscheiden sich die Molvolumina V_{mol} um den Faktor 2.4, für das primär bei kürzeren Zeiten gebildete CuO_x sind keine Daten bekannt. Deshalb werden in dieser Arbeit in erster Linie Ladungsmengen angegeben. Bei Schichtdicken werden die verwendeten Konstanten mit angegeben, sie enthalten vermutlich einen systematischen Fehler, sind aber anschaulicher.

Folgende Daten sollen eine Einordnung erleichtern:
Einer Monolage Cu_2O entspricht eine Ladung von 0.175 $mCcm^{-2}$ /22,40/ und der Dicke einer halben Elementarzelle. Einer Belegung einer Cu-Oberfläche mit Sauerstoff entspricht 0.25 $mCcm^{-2}$. Für Cu(II) führen die unterschiedlichen Kantenlängen der Elementarzelle und die niedrigere Symmetrie bei unterschiedlichen Orientierungen zu Unsicherheiten.
Nach Gl. 2.1 ergeben sich für eine Reduktionsladung von 1 $mCcm^{-2}$ Schichtdicken von 1.24 nm für Cu_2O, von 0.64 nm für CuO und von 1.50 nm für $Cu(OH)_2$.

2.1.3 Potentialangaben

Die in dieser Arbeit vorwiegend untersuchten Prozesse der Oxidbildung und Reduktion verschieben sich wie die Wasserstoffentwicklung mit 59 mV pro pH-Einheit. Deshalb beziehen sich alle nicht näher gekennzeichneten Potentialangaben in dieser Arbeit auf die Wasserstoffelektrode in gleicher Lösung (HESS). Wo erforderlich, sind die Potentialangaben um mögliche Diffusionspotentiale zwischen Meß- und Gegenelektrode korrigiert.

2.1.4 Zellen

Bis auf die oberflächenanalytischen Untersuchungen wurden die Messungen in den üblichen konventionellen Zellen /83/ aus Duran 50 durchgeführt. Vor und während der Messungen wurde die mit Elektrolyt gefüllte und auf 25 ± 0.1°C thermostatisierte Zelle durch Durchleiten von 99.999 %igem Stickstoff von Sauerstoff befreit. Bei den Drahtexperimenten lag der durch Sauerstoffreduktion bedingte Störstrom nach einer Spülzeit von 60 min im Bereich von 0.1 µA. Dieser Wert wird mit der rotierenden Ringscheibenelektrode nicht ganz erreicht, was an der schlechteren Dichtigkeit der Apparatur infolge der drehbaren Elektrode liegt.

Die elektrochemische Meßzelle an der UHV Apparatur hatte die Form eines Kelches bei einem Fassungsvermögen von ca. 2 ml. Durch eine Öffnung im Boden konnte sie mit Elektrolyt gefüllt oder geleert werden. Während der Messung wurde hierüber der Kontakt zur Bezugselektrode hergestellt. Die Meßelektrode wurde bei gefüllter Zelle auf den Elektrolyten aufgesetzt. Das Benetzen der Seitenflächen der Elektrode kann durch anschließendes Ablassen eines kleinen Teils des Elektrolyten verhindert werden. Die Zuverlässigkeit dieser Anordnung konnte durch Metallabscheidung nachgewiesen werden /84-86/.

2.1.5 Elektrolyte

Als Elektrolyte wurden Lösungen mit 4 unterschiedlichen pH-Werten verwendet.

Für die potentiostatisch / potentiodynamischen Umschaltmessungen in Kap. 3.3 wurde eine Lösung von 0.1 m $Na_2B_4O_7$ + 1 m $LiClO_4$ mit einem gemessenen pH-Wert von 8.9 verwendet. $LiClO_4$ als Leitsalz sollte sich ähnlich indifferent verhalten wie $NaClO_4$, die Löslichkeit der Puffersubstanz $Na_2B_4O_7$ kann durch Verwendung von $LiClO_4$ von 0.05 Mol/l auf 0.1 Mol/l gesteigert werden.

Die potentiodynamischen Experimente in Kap 3.2 wurden in einer Lösung aus 0.01 n NaOH + 1 m $NaClO_4$ als Leitsalz durchgeführt. Unter Verwendung von mittleren Aktivitätskoeffizienten /87/ ergibt sich ein pH-Wert von 11.8. Um die Pufferkapazität der Lösung zu erhöhen, wurde für die Messungen in Kap. 5 eine ca. 0.1 n $Na_2B_4O_7$ Lösung mit 1 n NaOH auf pH 12 titriert und anschließend mit $LiClO_4$ bis zu einer Konzentration von 1 Mol/l versetzt.

An stärker alkalischen Elektrolyten wurden 0.1 n und 1 n NaOH verwendet. Die 0.1 n NaOH — Lösung hatte einen berechneten pH-Wert von 12.8 bzw. 12.9 (ohne Leitsalz). Sie wurde in den Kap. 4.2 und 5 mit Leitsalz (0.1 n NaOH + 1 m $NaClO_4$) und in den Kap. 4.2 und 4.3 auch ohne Leitsalz verwendet.

Die 1 n NaOH Lösung mit einem berechneten pH-Wert von 13.8 wurde aufgrund ihrer ausreichenden Leitfähigkeit nur ohne Leitsalz verwendet.

Bei allen erwähnten Lösungen handelte es sich um in tridestilliertem bzw. durch ein Filtersystem der Fa. Millipore gereinigtem Wasser (z. B. beschrieben in /88/) gelöste chemisch reine (pro analysi) Substanzen.

Aufgrund der elektrochemischen Meßgenauigkeit werden in den folgenden Kapiteln die pH-Werte der Elektrolyte auf ganze Zahlen aufgerundet. Bei den Potentialangaben wurden die genauen pH-Werte berücksichtigt.

2.2 Elektrische Meßanordnung

Bei der elektrischen Meßanordnung handelt es sich um die schon beschriebene Standardapparatur /83,22/, im wesentlichen bestehend aus Potentiostat mit Mitkopplungsverstärker, Differenzverstärker, Addierer und Impedanzwandler, einem Funktionsgenerator und Rechteckgeneratoren der Fa. Tektronix. Zur Kapazitätsmessung wurde dem Elektrodenpotential eine Wechselspannung mit 1 mV Amplitude und einer Frequenz von 1008 Hz überlagert. Der so entstandene phasenverschobene Wechselstrom wird im Mitkopplungsverstärker in ein Wechselspannungssignal und weiter im Lock-in Verstärker in eine Gleichspannung umgewandelt, die unter der Annahme eines einfachen Ersatzschaltbildes für die betrachtete Phasengrenze der Elektrodenkapazität proportional ist. Für die potentiostatisch/ potentiodynamischen Messungen am Draht und für die Untersuchungen mit der rotierenden Ringscheibenelektrode wurde die Meßanordnung wie folgt erweitert:

Um während der potentiostatischen Oxidbildung am Draht die Stromänderung über 7 Zehnerpotenzen während 9 Zehnerpotenzen der Zeit mit einer ausreichenden Auflösung registrieren zu können, wurde ein bereichsumschaltender Differenzverstärker entwickelt /82/. Die Spannungen am Ausgang des Differenzverstärkers wurden mit einem Krenz Transientenrekorder TRM 4000 aufgenommen und mit einem DEC LSI 11/23 Laborcomputer verarbeitet. Aufgrund der am Beginn des Experimentes notwendigen Auflösung von 1 µs und einer Pulsdauer von bis zu 1000 s wurde eine mit der Zeit abnehmende Meßfrequenz mit Hilfe eines quasi logarithmischen Triggergenerators realisiert /82/. Die anodische Gesamtladung wurde durch numerische Integration aus diesen Stromdaten berechnet. Dem Oxidbildungspuls wurden kurze Rechteckpulse geringer Amplitude zur Ermittlung der Elektrodenkapazität überlagert (s. u.). Die potentio-

dynamische Reduktionsflanke mit 10 V/s begann bei dem Potential der einsetzenden Oxidreduktion. Die gegenüber /22/ von 0.05 V/s erhöhte Vorschubgeschwindigkeit begrenzt während der Reduktionsflanke sowohl Korrosionsprozesse verursacht durch einen zeitunabhängigen Korrosionsstrom oder durch chemische Auflösung der Oxide (s. Kap. 4.2) als auch Oxidalterungseffekte. Die Reduktionsspektren wurden mit einem DEC ADV 11-A Analog-Digital Wandler digitalisiert und mit dem Computer weiterverarbeitet. Dies schloß u. a. eine Separation der verschiedenen Reduktionspeaks und die Berechnung der entsprechenden Ladungen ein (s. u.).

Kapazitätsmessung

Zur Messung der Elektrodenkapazität während der potentiostatischen Oxidbildung auch nach kurzen Zeiten konnte der Lock-in Verstärker nicht benutzt werden. Statt dessen wurden der Sollspannung 20 µs lange Rechteckpulse mit einer kleinen Amplitude von 20 mV überlagert /89,90/. Die Strompeaks während des Potentialsprunges wurden unter Benutzung eines speziellen aktiven Filters elektronisch integriert, um den Einfluß faradayscher Prozesse abzutrennen. Die Integrale wurden mit Hilfe des Computers digitalisiert und registriert. Aus ihnen berechnet sich die Elektrodenkapazität nach:

$$C = \int i \, dt \, / \Delta U \qquad (2.2)$$

Das hier beschriebene Pulsverfahren liefert den ersten Kapazitätswert 100 µs nach Beginn der Oxidbildung. Das ist vier Zeitzehnerpotenzen schneller als die konventionelle Impedanzmeßtechnik, die für die Aufnahme der potentiodynamischen Kapazitätsspannungskurven benutzt wurde. Während des potentiostatischen Experiments nahm die Pulsfrequenz von 10 kHz zu Beginn auf 0.01 Hz nach 100 s ab, was die mit der Zeit abnehmende Änderung der Kapazität berücksichtigt. So konnte die Elektrodenkapazität während

der Oxidbildung in einem großen Zeitbereich untersucht werden.

Die elektrische Meßanordnung an der rotierenden Ringscheibenelektrode unterscheidet sich in folgenden Punkten vom Vorhergehenden:
Die simultane Verwendung von einer Scheiben- und 2 Halbringelektroden wird durch einen Tripotentiostaten /76,77/ ermöglicht. Da der umschaltbare Differenzverstärker (s. o.) zum Zeitpunkt der Messungen noch nicht zur Verfügung stand, wurden zur Registrierung der anodischen Ströme während der potentiostatischen Oxidbildung an der Scheibe 3 Differenzverstärker hintereinandergeschaltet, die in unterschiedlichen Empfindlichkeitsbereichen arbeiteten. Um die Regelgeschwindigkeit des Potentiostaten nicht zu begrenzen, mußten die empfindlicher geschalteten Differenzverstärker mit Dioden überbrückt werden. Dies begrenzte die nutzbare Ausgangsspannung auf etwa 300 mV. Um die zeitliche Auflösung bis 1 s zu verbessern, wurden die entsprechenden Stromwerte mit Transientenrecordern Vuko VKS 22-16 registriert und nach dem Experiment ausgeschrieben. Die Differenz zwischen anodischer und der Summe aus Korrosions- und Reduktionsladung war im Durchschnitt kleiner als 20%.

Die auswechselbaren Ringscheibenelektroden wurden an einem kommerziellen Pine disc rotator A2 /76,77/ befestigt. Die elektrische Leitung zwischen festen und rotierenden Teilen erfolgte mittels eines Quecksilberüberträgers Msd 4/Kf der Fa. Philips.

2.3 Vakuumspektroskopie

Die oberflächenanlytischen Messungen wurden an einer kommerziellen vakuumspektroskopischen Apparatur, einem ESCALAB 5 der Firma VG Scientific mit einer zusätzlichen elektrochemischen Experimentierkammer /91/ durchgeführt.

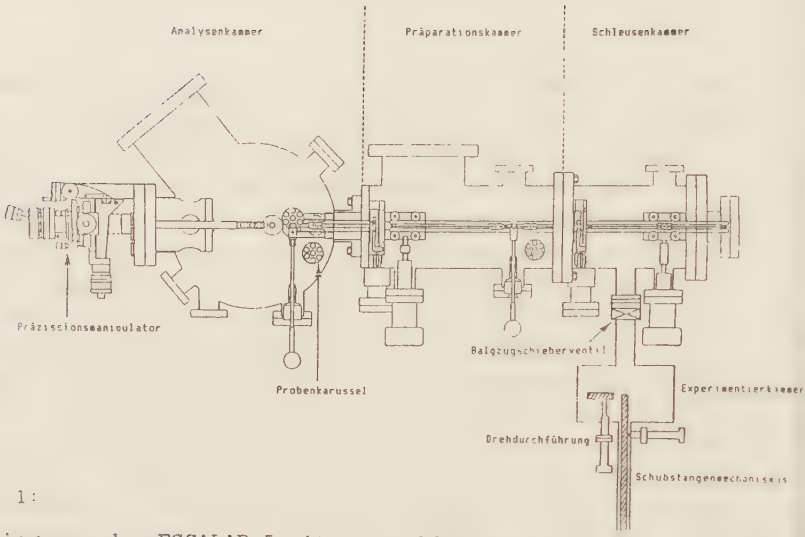


Abb. 2.1:

Blockdiagramm des ESCALAB 5 mit angeschlossener Experimentierkammer zur elektrochemischen Probenpräparation

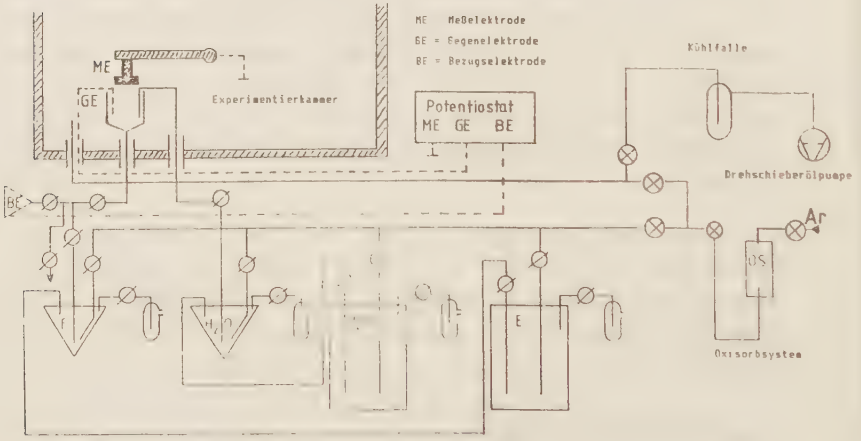


Abb. 2.2:

Blockdiagramm der Experimentierkammer mit Schutzgas- und Elektrolytversorgung und elektrochemischem Stromkreis
E : Elektrolytversorgung
H_2O: Wasserversorgung

Das ESCALAB 5 besteht aus einer schnell zu bedienenden Probenschleuse, einer Präparations- und der Analysenkammer mit verschiedenen Strahlenquellen und Analysatoren und ist z. B. in /76/ beschrieben. Die Abbildung 2.1 zeigt eine schematische Darstellung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Röntgenquelle (Twin-Anode) und der 150° Kugelsektor-analysator benutzt.
Die modifizierte Probenschleuse wurde zusätzlich durch eine Turbomolekularpumpe mit einer Pumpleistung von 40 l/min evakuiert. An sie war eine vierte Kammer (s. Abbildung 2.2) angeflanscht, die die elektrochemische Zelle enthielt und die zusätzlich mit einem Transportmechanismus, einem drehbaren Arm, Glas-UHV Durchführungen für Elektroyte und Wasser, einer Edelgaszuführung, einem Pumpanschluß und isolierten elektrischen Durchführungen ausgerüstet war. Wie alle anderen Kammern konnte sie vom restlichen System durch ein Ventil (Balgzugschieberventil) abgetrennt werden.

Das von Messer Griesheim bezogene, als Schutzgas verwendete Argon (99.999%ig) enthielt gemäß einer typischen Analyse der Firma 1.1 vpm Sauerstoff, 2.4 vpm Stickstoff, 1.0 vpm Wasser und weniger als 0.5 vpm CO, CO_2 und Kohlenwasserstoffe.
Um eine Aufoxidation der Proben durch das Schutzgas zu vermeiden, wurde das Argon durch ein auf der Hochdruckseite angekoppeltes Oxisorbsystem (Messer Griesheim) nachgereinigt. Nach der Reinigung betrug nach Angabe der Herstellerfirma der Sauerstoffgehalt unter 0.1 vpm. Die Qualität des Argons und des Gesamtsystems wurde an Metallen wie Cu, Fe und Hf getestet (s. u.). Die Experimentierkammer konnte mit einer Drehschieberpumpe mit einer vorgeschalteten, mit flüssigem Stickstoff gefüllten Kühlfalle evakuiert werden. Alle Gasleitungen bestanden aus Edelstahl oder Kupferrohr.

Der Elektrolyt und Wasser zum Spülen der Proben wurden in 1l — Gefäßen mit Argon vorgespült, anschließend durch Argonüberdruck in 50 ml fassende Zwischengefäße überführt

und dort mindestens 20 min lang gespült, bevor sie durch Pyrexglasdurchführungen in die eigentliche elektrochemische Meßzelle gelangten. Die Flüssigkeiten kamen ausschließlich mit Glas und Teflon in Berührung.

Der Probentransport erfolgte durch einen Schubstangenmechanismus und mit sogenannten Wobble Sticks. Die auf den Probenträger geschraubte Probe wurde auf einem drehbaren Arm arretiert und durch Drehung in den Elektrolyten getaucht.
Eine typische Probenpräparation begann mit dem Einschleusen der Probe und dem Transport in die evakuierte Experimentierzelle. Nach Fluten mit Argon wurde Elektrolyt mit Überdruck in die elektrochemische Meßzelle und in den Elektrolytschlüssel zur Bezugselektrode gedrückt und die Bezugselektrode eingesetzt. Nach der elektrochemischen Oxidbildung wurde der Elektrolyt abgelassen, die elektrochemische Zelle dreimal mit Wasser gefüllt und die Probe durch mehrmaliges Benetzen der Stirnfläche vom anhaftenden Elektrolytfilm befreit. Das Wasser wurde aus dem Vakuumteil der Apparatur abgelassen und Argon und Wasserdampf bis zu einem Druck von ca. 100 mbar abgepumpt. Dieser Druck wurde nach ca. 1 min erreicht. Die Probe wurde nun in die mit der Turbomolekularpumpe evakuierte Schleusenkammer überführt, dort belassen, bis evtl. anhaftende Eisreste nicht mehr sichtbar waren und dann durch die Präparationskammer in die Analysenkammer überführt. Die Gesamtüberführungszeit betrug zwischen 3 und 15 min, der Druck in der Analysenkammer lag zwischen 10^{-8} und 10^{-9} mbar.

Die Qualität des Systems wurde durch Oxidbildung an verschiedenen reaktiven Metallen und Cu getestet. Durch Sputtern gereinigte Proben von Ti, Zr, Hf, Fe und Cu wurden im geschlossenen System ohne Elektrolytzutritt bewegt. Das führte bei Cu nicht zu einer Oxid- oder Hydroxidbildung, erkennbar am O1s XPS-Signal. Bei den reaktiveren Metallen

blieb die Oxidschichtdicke im Bereich weniger Monolagen. Zusätzlich wurde eine geringe Kontamination durch Kohlenstoff im Bereich von ca. 0.1 Monolage beobachtet. Eintauchen in die mit Argon Wasser gefüllte elektrochemische Zelle führte bei Fe-Proben zu Oxidschichtdicken von 1-2 Monolagen /92/, während Oxidschichtdicken von 2 nm erreicht werden, wenn man gesputterte Eisenproben trockener Luft aussetzte. Eine elektrochemisch reduzierte Cu-Probe bildete im System kein detektierbares Oxid. Das Wiedereintauchen der Cu-Probe in den Elektrolyten nach Transfer in die Analysenkammer und zurück führte während einer potentiodynamischen Reduktionsflanke zu keinem Reduktionspeak.

Die Vorteile der gewählten Konstruktion bestehen in einer hohen Flexibilität, was Elektroden und Elektrolyte betrifft und in der Tatsache, daß pro Tag durchschnittlich 15 Proben präpariert und vermessen werden konnten. Dies wurde dadurch ermöglicht, daß gleichzeitig Proben vermessen, päpariert und transferiert wurden.

3. Untersuchungen und Ergebnisse bei den pH-Werten 9 und 12

3.1 Einführung

Der pH-Wert des Elektrolyten ist ein wichtiger Parameter der elektrochemischen Bildungskinetik von Kupferoxidschichten, wobei starke Änderungen beim Übergang von schwächer zu stärker alkalischen Lösungen auftreten. Deshalb soll in diesem Kapitel mit dem experimentellen Material bei pH 9 und 12 zunächst das elektrochemische System anhand von Stromspannungskurven vorgestellt werden, ebenso wie für ein Modell wichtige qualitative Ergebnisse.
Als Methode wird die potentiostatische Oxidbildung mit anschließender potentiodynamischer Reduktion eingehender behandelt, die auch bei den pH-Werten 13 und 14 eingesetzt wurde.
Im nächsten Kapitel (Kap. 4) werden die Ergebnisse bei pH 13 und 14 sowie als Methoden XPS und die rotierende Ringscheibenelektkrode vorgestellt.

3.2 Potentiodynamische Experimente

Der obere Teil der Abb. 3.2.1 zeigt eine potentiodynamische Stromspannungskurve in 0.01 m NaOH + 1 m $NaClO_4$ an einem verkupferten Golddraht in einem Bereich von 0 bis 1.6 V. Die Oxidbildung beginnt bei etwa 0.5 V, der erste anodische Peak erscheint bei 0.75 V. Aufgrund der relativ hohen Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s ist die anodische Peakstruktur von CuO-Bildung, Passivbereich und transpassiver Auflösung bzw. Sauerstoffentwicklung nicht so detailliert, wie sie beispielsweise in /73/ beschrieben ist. Die gebildete Oxidschicht besteht aus Cu_2O und CuO. Im Rücklauf findet man von 1.5 bis 0.7 V passives Verhalten. Die dann folgenden kathodischen Peaks werden durch die Reduktion von CuO zu Cu_2O (bei 0.54 V) bzw. von Cu_2O zu Cu (bei 0.23 V) verursacht:

$$2\ CuO + 2\ H^+ + 2e^- \rightarrow Cu_2O + H_2O \quad \text{(Peak II)}$$

$$Cu_2O + 2\ H^+ + 2e^- \rightarrow 2\ Cu + H_2O \quad \text{(Peak I)} \qquad (3.2.1)$$

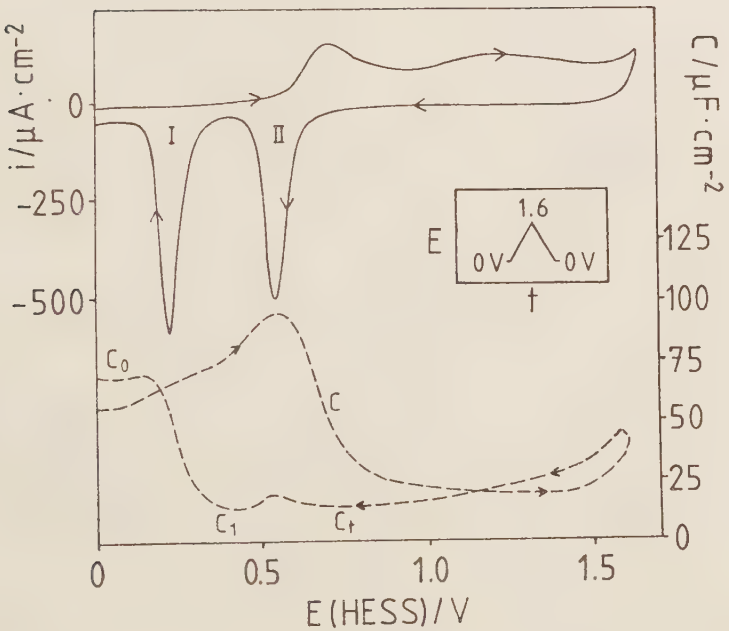


Abb. 3.2.1:

Potentiodynamische Stromspannungskurve (durchgezogene Linie) und Kapazität (gestrichelt) einer verkupferten Au-Elektrode in 0.01 n NaOH + 1 m $NaClO_4$, pH 12. dE/dt = 20 mV/s

Da das in Peak I reduzierte Cu_2O sowohl durch Oxidation von Cu im Hinlauf als auch durch Reduktion von CuO im Rücklauf entstanden ist, ist der Cu(I)-Reduktionspeak (I) größer als der Cu(II)-Reduktionspeak (II). Die gut ausgeprägte Reduktionspeakstruktur wird im folgenden zur Bestimmung der Ladungsmengen und Schichtdicken der einzelnen Oxide benutzt. Der untere Teil der Abb. zeigt die entsprechende Kapazitätsspannungskurve. Die oxidfreie Kupferelektrode hat im verwendeten Elektrolyten eine Kapazität von 50 bis 70 μFcm^{-2}. Bei Potentialen kurz unterhalb der Oxidbildung steigt C aufgrund von OH^--Adsorption auf bis zu 90 μFcm^{-2} an. Die Abnahme bei weiterer Potentialerhöhung ist auf das dielektrische Verhalten der wachsenden Oxidschicht zurückzuführen. Der Anstieg bei Potentialen > 1.4 V zeigt Änderungen der elektronischen Eigenschaften des Oxidfilms an. Im Rücklauf findet man einen annähernd konstanten potentialunabhängigen Wert für die Kapazität des Cu_2O/CuO Films C_t in einem weiten Potentialbereich zwischen 1.2 und 0.7 V, in dem aufgrund der geringen Stromdichte keine Änderung der Oxidschicht stattfindet. Die Kapazität C_1 zwischen den beiden Reduktionspeaks entspricht der durch Reduktion von CuO gedickten Cu_2O Schicht. Eine Auftragung von $1/C_1$ über der Cu_2O Schichtdicke ergab einen der Kondensatorgleichung entsprechenden linearen Zusammenhang /22/. Nach der kompletten Reduktion der Oxidschicht wird wieder der hohe Wert der metallischen Oberfläche erreicht.

3.2.1 Partielle Reduktion und Reoxidation

Das Prinzip dieser Experimente ist dasselbe wie in Abb. 3.2.1 , Start- und Endpotential der nachfolgenden Reduktionsflanken so geändert, daß die Potentialabhängigkeit der Elektrodenkapazität der Oxidschichten in ihrem Stabilitätsbereich ohne gleichzeitig auftretende Schichtumwandlungen und die damit verbundenen faradayschen Ströme untersucht werden kann. Die ausgezogenen Linien in der Abb. 3.2.2 zeigen den Verlauf der Stromdichte und der

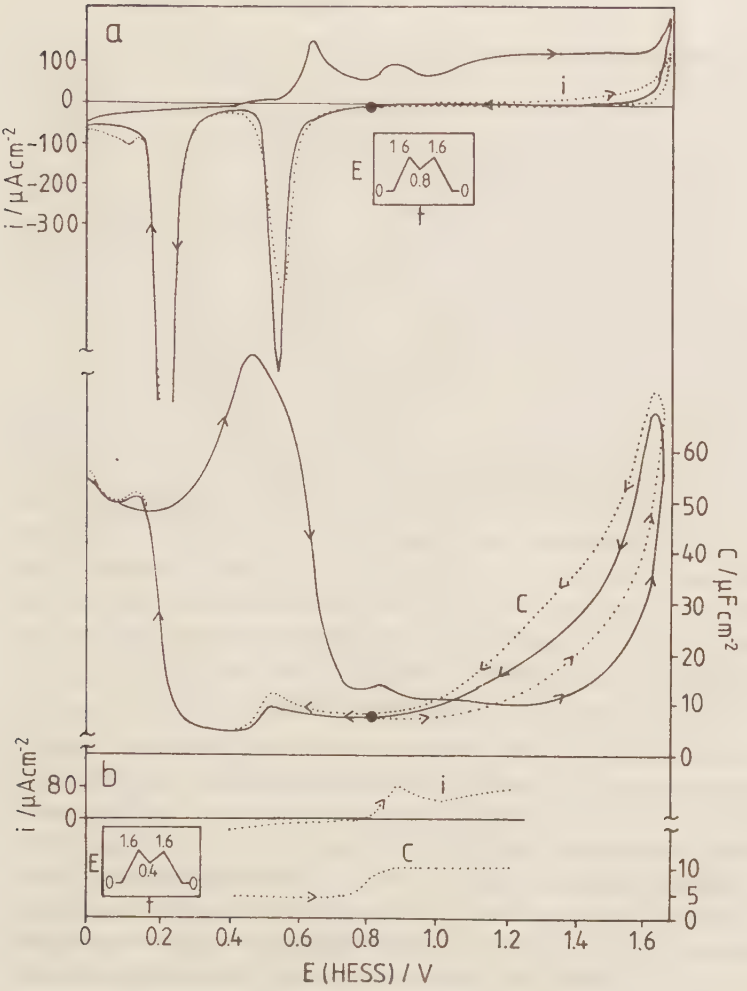


Abb. 3.2.2:

Stromdichte und Kapazität während potentiodynamischer Experimente bei pH 12.
a) durchgezogene Linie: kompletter Hin- und Rücklauf zwischen 0 und 1.6 V;
gepunktet: Hinlauf von 0.8 auf 1.6 V und Rücklauf von 1.6 nach 0 V mit einer vorher zwischen 0 und 1.6 V gebildeten Schicht.
b) Hinlauf von 0.4 V zu höheren Potentialen nach Oxidbildung zwischen 0 und 1.6 V und potentiodynamischer Reduktion von CuO zu Cu_2O.

Elektrodenkapazität während einer kompletten Oxidations- und Reduktionsflanke zwischen 0 und 1.6 V. Die gepunkteten Linien in Abb. 3.2.2a zeigen den experimentellen Verlauf, wenn nach potentiodynamischer Oxidbildung zwischen 0 und 1.6 V und Potentialerniedrigung von 1.6 auf 0.8 V die Oxidschicht nicht bei tieferen Potentialen reduziert, sondern das Elektrodenpotential wieder auf 1.6 V erhöht wird. Die Oxidschichtdicke nimmt praktisch nicht zu, die beobachteten Ströme sind gering, und die Kapazität bleibt zwischen 0.8 und 1.3 V konstant. Offenbar verhält sich in diesem Potentialbereich der gebildete Duplexfilm aus Cu_2O und CuO nicht wie ein Halbleiter sondern wie ein Isolator. Wird das Potential bis auf 1.6 V erhöht, steigt bei geringen Stromdichten die Kapazität von 10 auf 60 μFcm^{-2} an, was auf die Aufladung einer sehr dünnen Grenzfläche, wahrscheinlich an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt, hindeutet. Dieses Verhalten wird bei p-Halbleitern oder bei Bildung von Inversionsschichten an n-Halbleitern beobachtet /90/. Oberhalb von 1.3 V sollte also der Potentialabfall nicht im Oxid sondern in der Helmholtzschicht weiter zunehmen, was auch durch andere Indizien belegt werden kann /93/.

Ein ähnliches Experiment diesmal allerdings mit einer Cu_2O-Oxidschicht ist in Abb. 3.2.2b dargestellt. Es beginnt wieder mit einer potentiodynamischen Oxidbildung von Cu_2O und CuO zwischen 0 und 1.6 V. Die bei 1.6 V begonnene Reduktionsflanke wird bei 0.4 V, also nach der Reduktion von CuO zu Cu_2O, unterbrochen. Die Kapazität hat auf 5 μFcm^{-2} abgenommen. Die gepunkteten Kurven zeigen nun, wie sich Strom und Kapazität bei kontinuierlicher Potentialerhöhung ändern: Bis etwa 0.6 V fließen geringe kathodische Ströme, die durch die noch andauernde Oxidreduktion verursacht werden. Einen deutlichen anodischen Strom, der weiterer Oxidbildung bzw. Umoxidation von Cu_2O zu CuO enspricht, beobachtet man erst oberhalb 0.85 V. Die Elektrodenkapazität ändert sich nun bis 0.75 V nicht, bis 0.85 V ist sie auf 10 μFcm^{-2} angestiegen, einem für die Duplexschicht aus Cu_2O und

CuO typischen Wert. Dieser Anstieg ist nicht auf eine Umoxidation des Cu_2O zurückzuführen, sondern auf eine geringe kapazitive Aufladung. Bei 0.8 V wird also eine positive Ladung auf der Oxidoberfläche akkumuliert, die wahrscheinlich Löchern oder Sauerstoffehlstellen entspricht. Bei weiterer Potentialerhöhung wird zusätzliche Ladung verbraucht für die Reoxidation der Cu_2O Schicht zu einer Cu_2O/CuO Schicht. Die Reduktionsladungsmengen ändern sich verglichen mit dem Standardexperiment (Abb. 3.2.1) praktisch nicht. Bei 0.8 V ist der maximale Potentialabfall im Cu_2O erreicht. Weitere Potentialerhöhung führt zu einer Akkumulation von Ladungsträgern in der Grenzschicht zum Elektrolyten, woraus dann CuO entsteht, das durch sein Wachstum den zunehmenden Potentialabfall zwischen 0.85 und 1.2 V aufnimmt.

3.2.2 Inselreduktionsmechanismus

Experimente, in denen anreduzierte Oxidschichten reoxidiert werden, können zur Klärung des Reduktionsmechanismus beitragen. Genau wie oben wird nach potentiodynamischer Oxidbildung das Endpotential der Reduktionsflanke, das gleichzeitig Startpotential einer weiteren Oxidationsflanke ist, variiert. Nun werden aber Reduktionen nicht völlig vermieden (wie in Abb. 3.2.2 a) oder komplett durchgeführt (Abb. 3.2.2b), sondern nur ein Teil eines Oxids reduziert. Beispiele hierzu zeigt Abb. 3.2.3. Offenbar führt sowohl die Anreduktion des Einschichtoxides bis 0.45 V (Abb. 3.2.3a) als auch die der Duplexschicht bis 0.65 V (Abb. 3.2.3 b) zu einem proportionalen Abfall der anodischen Stromdichte in der folgenden Oxidationsflanke. Eine gleichmäßige Dünnung der Oxidschicht sollte in der nachfolgenden Oxidationsflanke zu zwei unterschiedlichen Bereichen führen. Bei niedrigen Potentialen sollte kein anodischer Strom fließen, da die Feldstärke im noch vorhandenen Oxid zu einem weiteren Wachstum nicht ausreicht. Reicht der Potentialabfall im Oxid

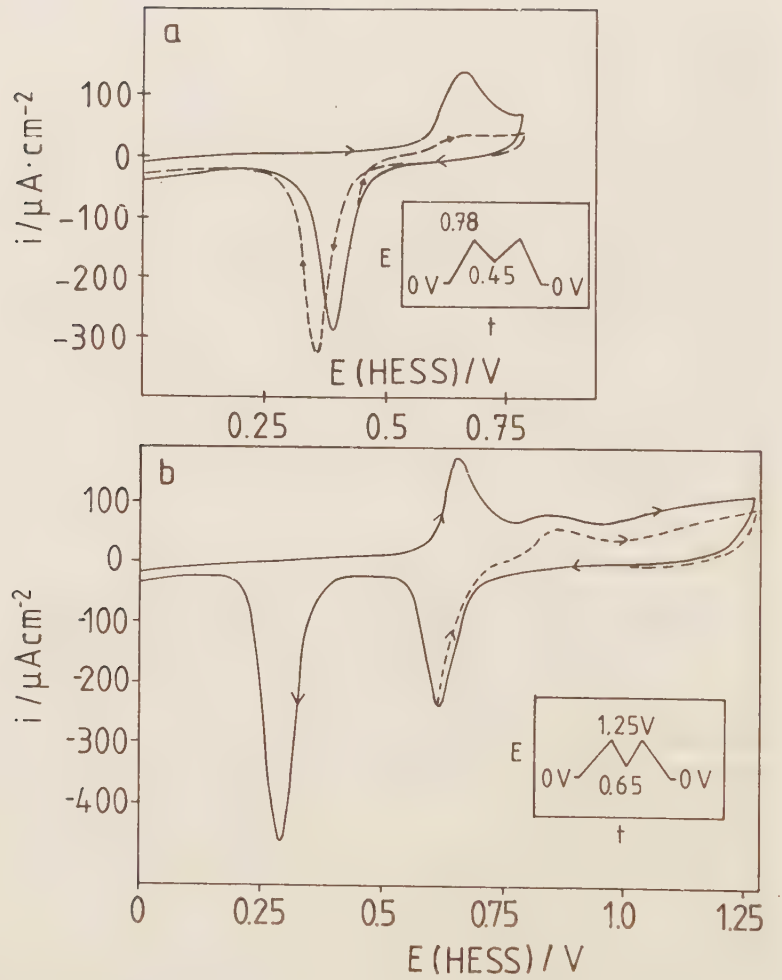


Abb. 3.2.3:

Partielle Reduktion und Reoxidation bei pH 12 von
a) dem Oxid CuO_x. Durchgezogene Linie: Hin- und Rücklauf zwischen 0 und 0.78 V, gestrichelt: Hinlauf von 0.45 bis 0.78 V und Rücklauf von 0.78 bis 0 V nach Oxidbildung zwischen 0 und 0.78 V.
b) der äußeren CuO-Schicht des Duplexfilms. Durchgezogen: Hin- und Rücklauf zwischen 0 und 1.25 V, gestrichelt: Hinlauf zwischen 0.65 und 1.25 V nach Oxidbildung zwischen 0 und 1.25 V.

zum Wachstum aus, so sollte dies mit der gleichen Stromdichte wie im Standardexperiment geschehen. Die Reduktion der Kupferoxide geschieht also nach einem Inselmechanismus, was zu metallischen Bereichen der Oberfläche führt, die von nicht reduziertem Oxid umgeben sind. Diese beobachtete Verhalten ist typisch für Oxide, die sich nach einem Hochfeldmechanismus entsprechend einer geschwindigkeitsbestimmenden Ionenbewegung im Oxid gebildet haben. Während des Reduktionsprozesses geschieht der schnellste Ionentransport an Spalten und Rissen, während der größte Teil der Oxidschicht noch nicht angegriffen wird.

3.2.3 Der Potentialabfall im Oxid und die elektronische Struktur

Bei einer Metallelektrode, die mit einem oder mehreren Oxidfilmen bedeckt ist, setzt sich das Elektrodenpotential E aus den Beiträgen der Phasengrenzen und der Oxidschichten zusammen, z. B. bei Kupfer:

$$E = \Delta\varphi_{ox1} + \Delta\varphi_{ox2} + \Delta\varphi_{H} + \text{const.} \qquad (3.2.2)$$

Der als konstant angenommene Potentialabfall an der Phasengrenze Metall/Oxid ist in die Konstante einbezogen worden.
Ein einfaches Modell für die Cu_2O/CuO-Schicht wäre, daß die Potentialabfälle in beiden Oxiden immer proportional zur Änderung des Elektrodenpotentials wären. Für den Fall konstanter Oxidschichtdicken und Elektrodenkapazitäten verursacht ein Änderung von E eine proportionale Änderung der Potentialabfälle $\Delta\varphi_i$, was in Abb. 3.2.4 durch die gestrichelten Linien dargestellt ist. Diese Voraussage ist nur gültig, wenn sich die Oxide wie Isolatoren verhalten und sie nicht an chemischen oder elektronischen Gleichgewichten beteiligt sind, die die Potentialabfälle $\Delta\varphi_i$ unabhängig vom Elektrodenpotential begrenzen.

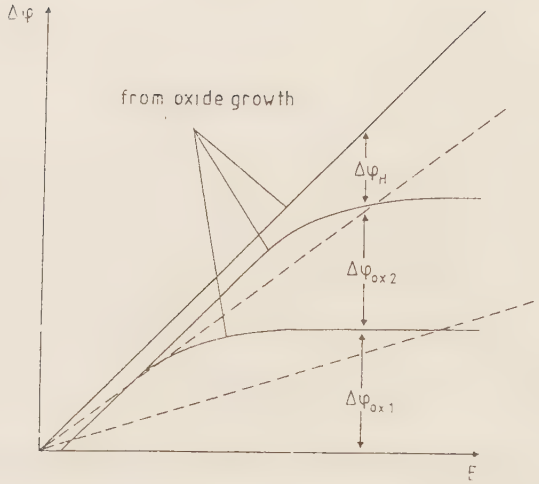


Abb. 3.2.4:

Potentialverteilung an einer oxidbedeckten Cu-Elektrode, abgeleitet aus Messungen zur Oxidbildungskinetik (durchgezogen) bzw. hypothetischer Verlauf ohne die begrenzten Potentialabfälle (gestrichelt).

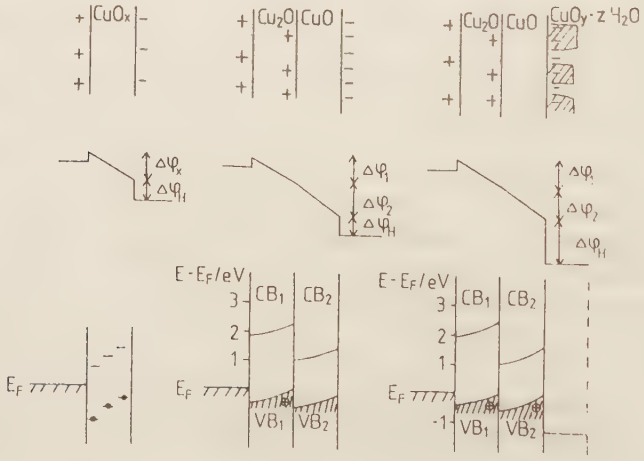


Abb. 3.2.5:

Schematisches Modell der Oxidschichten, des Potentials und der Bandstruktur.

Für die Elektrodenkapazität bedeutet dies, daß sie immer das Ergebnis der Reihenschaltung der Kapazitäten von Cu_2O, CuO und Helmholtzschicht ist:

$$1/C_t = 1/C_1 + 1/C_2 + 1/C_H \qquad (3.2.3)$$

Frühere Untersuchungen /22/ zeigten, daß bei einer entsprechenden Analyse der Beitrag von C_1 so groß ist, daß für $1/C_2$ praktisch 0 anzusetzen ist. Außerdem kann mit Gleichung (3.2.3) das Aussehen der Kapazitätsspannungskurve nicht erklärt werden.
Für das passive Eisen konnte gezeigt werden /90/, daß bei niedrigen Potentialen zwischen Flachband- und Oxidbildungspotential der Potentialabfall in der Helmholtzschicht konstant ist. Ein Anstieg des Elektrodenpotentials entspricht immer einem gleichwertigen Anstieg des Potentialabfalls im Oxid:

$$\partial \Delta\varphi_H/\partial E \approx 0 \qquad (3.2.4a)$$

$$\partial \Delta\varphi_{ox}/\partial E \approx 1 \qquad (3.2.4b)$$

Im transpassiven Bereich wird das entgegengesetzte Verhalten beobachtet:

$$\partial \Delta\varphi_H/\partial E \approx 1 \qquad (3.2.5a)$$

$$\partial \Delta\varphi_{ox}/\partial E \approx 0 \qquad (3.2.5b)$$

Mit ähnlichen Überlegungen kann man das Oxidwachstum auf passivierten Kupferelektroden unter Berücksichtigung der Potentialabhängigkeit von C_1 und C_2, wie sie die partiellen Reduktionen und Reoxidationen zeigten, erklären. Der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß ist eine feldabhängige Ionenwanderung durch den Oxidfilm. Die einzelnen Potentialabfälle nehmen mit E zu, aber nur bis zu einem begrenzten Potentialabfall, der von den elektronischen Eigenschaften des Oxidfilms abhängt. Die Kapazitäten der Oxide sind nur bis 0.8 V (Cu_2O) bzw. 1.3 V (CuO) potentialunabhängig konstant. Für höhere Potentiale steigt C

stark an. Aus den experimentellen Daten des Oxidwachstums in schwächer alkalischen Lösungen, insbesondere der Potentialabhängigkeit bei konstanter Bildungszeit und der Zeitabhängigkeit bei konstantem Bildungspotential kann geschlossen werden (s.u.), daß bei tieferen Potentialen der Potentialabfall den Oxidfilmen zugeordnet werden kann, während bei höheren Potentialen der Potentialabfall in der Helmholtzschicht mit dem Elektrodenpotential zunimmt. Die durchgezogenen Linien in Abb. 3.2.4 zeigen den qualitativen Verlauf des entsprechenden Potentialabfall/Elektroden-potential-Diagramms. Bis 0.8 V führt die Veränderung des Elektrodenpotentials zu einer Änderung des Potentialabfalls in der Cu_2O-Schicht, zwischen 0.9 und 1.3 V in der CuO-Schicht. Bei höheren Potentialen ändert sich in erster Linie der Potentialabfall in der Helmholtzschicht. Die elektronischen Eigenschaften des Oxidfilms sind der Grund für dieses Verhalten.

Übertragen auf ein Bandstrukturmodell (Abb. 3.2.5) verhält sich die innere Cu_2O-Schicht in der Tat wie ein p-Halbleiter. Die Dicke dieses Films ist allerdings so gering, daß die Akzeptorkonzentration zunächst keinen signifikanten Einfluß auf seine elektronischen Eigenschaften hat.
Solange die Bänder im Oxidfilm weit vom Ferminiveau E_F entfernt sind (Abb. 3.2.6), ist die Konzentration an mobilen Ladungsträgern in den Bändern nahezu null. Solange sich die Phasengrenze Oxid/Elektrolyt im Gleichgewicht befindet, ist dort der Potentialabfall nahezu konstant und Gleichung 3.2.4a bleibt gültig. Also gilt:

$$\partial(\Delta\varphi_{ox1} + \Delta\varphi_{ox2})/\partial E \approx 1 \qquad (3.2.6)$$

Bei ungefähr 0.8 V erreicht die Energie des Valenzbands des Oxids das Fermi-Niveau des darunterliegenden Metalls, was dazu führt, daß an der elektrolytseitigen Phasengrenze des Cu_2O-Films Löcher angereichert werden (Abb. 3.2.5). Das elektronische Verhalten des äußeren CuO-Films sollte ähnlich

sein. Nur das Valenzband liegt etwas tiefer. Deshalb wird das Fermi-Niveau erst bei Elektrodenpotentialen oberhalb 1.3 V erreicht. Löcher oder Sauerstoffehlstellen können an der Elektrolytseite des Films akkumuliert werden. Sichtbare Sauerstoffentwicklung findet ab 1.9 V statt. Das Ergebnis ist ein Anstieg des Potentialabfalls $\Delta\varphi_H$. Das Auftreten von Fehlstellen paßt besser zur beobachteten Hysterese der Elektrodenkapazität, da an diesen dünnen Schichten eine Ionenwanderung langsamer sein sollte als schnelle elektronische Prozesse. Auf der anderen Seite ist der Potentialabfall im Oxid durch die Bedingung

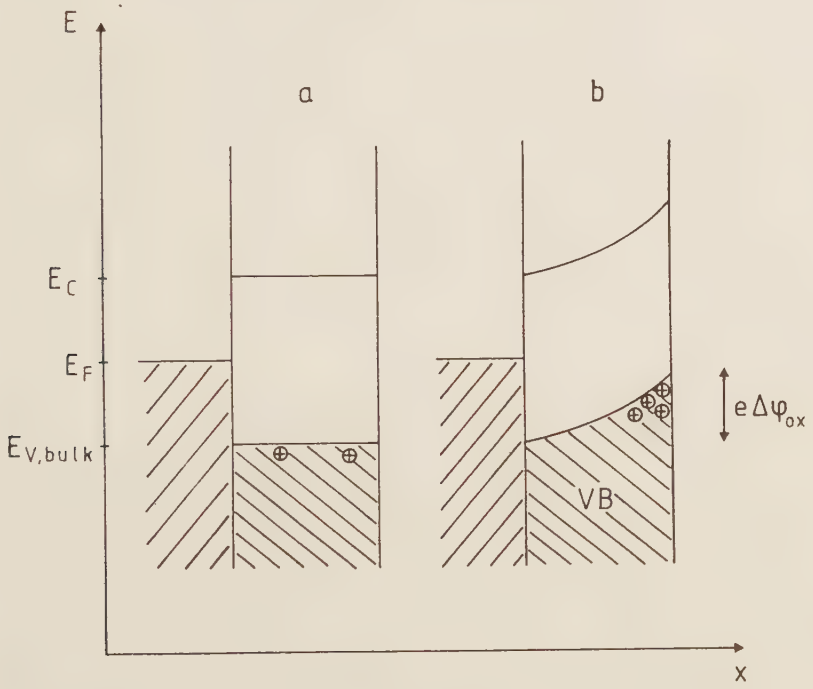


Abb. 3.2.6:

Schematisches elektronisches Modell für einen Passivfilm im Isolatorbereich und bei Bildung einer Inversionsschicht.

$$e \cdot \Delta\varphi_{ox} < E_f - E_{v,bulk} \qquad (3.2.7)$$

begrenzt.

In Kap. 6 wird diese Thematik aufgegriffen und eine Simulationsmöglichkeit mit einem Ersatzschaltbild vorgestellt. Zunächst soll jedoch die Bildungskinetik der Kupferoxidschichten eingehender vorgestellt werden.

3.3 Potentiostatische Experimente mit potentiodynamischer Reduktion

3.3.1 Pulsprogramm

Das prinzipielle Pulsprogramm und die Antwort des elektrochemischen Systems ist in Abb. 3.3.1 dargestellt. Nach der Bestimmung der relativen Rauhigkeit wird vor jedem Experiment das Potential der oxidfreien Elektrode auf 0 V eingestellt. Anschließend werden die Oxidschichten durch potentiostatische Rechteckpulse bei Bildungspotentialen E_f zwischen 0.6 und 1.6 V und Bildungszeiten t_f zwischen 10 µs und 1000 s gebildet. Die anodische Stromdichte während des Pulses steigt innerhalb von ca. 3 µs auf einige Acm^{-2} an und nimmt danach exponentiell auf einige μAcm^{-2} nach 1000 s ab. Die Elektrodenkapazität konnte während der Oxidbildung in einem großen Zeitbereich ab 0.1 ms mit Rechteckpulsen (s. Kap. 2.2) untersucht werden. Kapazitätsmessungen während der Reduktionsflanke nach erfolgter potentiostatischer Oxidbildung wurden bereits früher durchgeführt /22/.
Bis auf Kap. 3.3.6 werden im folgenden nur Ergebnisse bei pH 9 vorgestellt und diskutiert.

3.3.2 Reduktionsspektren

Abb 3.3.2 zeigt die potentiodynamischen Reduktionsspektren bei einem Oxidbildungspotential E_f von 0.7 V für unterschiedliche Oxidbildungszeiten t_f bei pH 9. Für t_f < 100 s zeigen die Spektren nur einen Reduktionspeak in einem Potentialbereich zwischen 0.5 und 0.4 V. Die Reduktionsladung nimmt dabei mit t_f von 80 auf 800 μCcm^{-2} zu. Bei längeren Oxidbildungszeiten erscheint ein zweiter Peak mit einem Maximum in einem Bereich von 0.2 bis -0.1 V. Nach t_f = 1000 s ist der erste Peak verschwunden. Während vorangegangener Untersuchungen /22/ wurde immer nur ein Peak mit einer bildungszeitabhängigen Potentialverschiebung von 170 mV beobachtet. Die höhere Reduktionsgeschwindigkeit

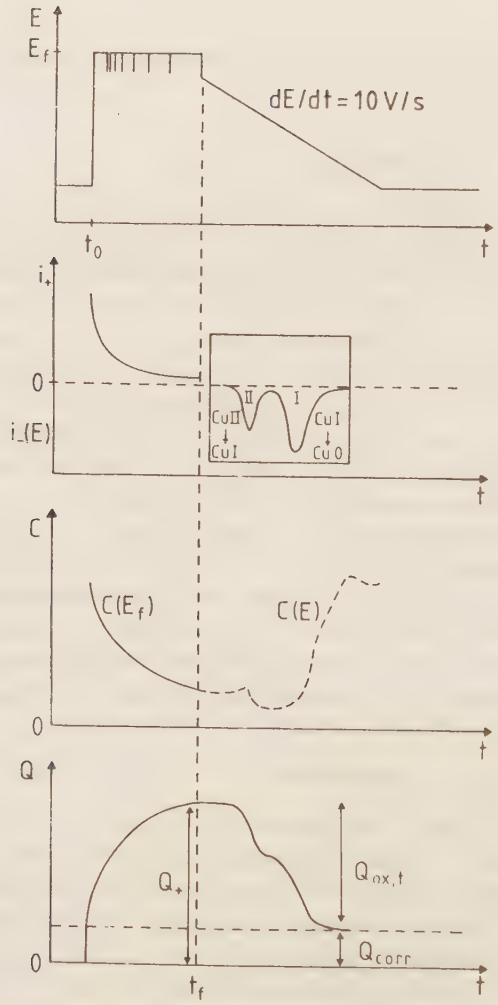


Abb. 3.3.1:

Schematische Darstellung der potentiostatischen Oxidbildung mit überlagerten Pulsen zur Kapazitätsmessung und der potentiodynamischen Reduktion: Potential E, Stromdichte i, Kapazität C und Ladungsdichte Q.

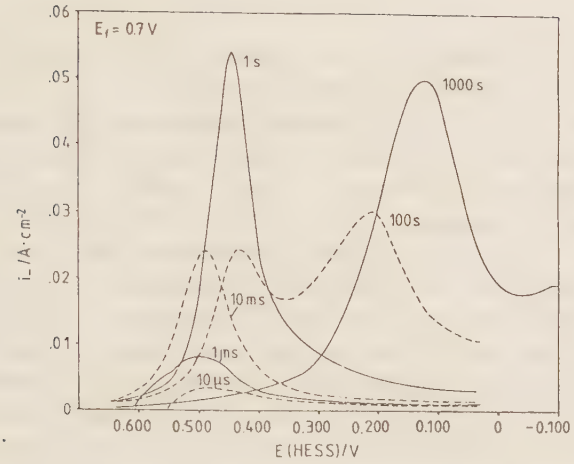


Abb. 3.3.2:

Potentiodynamische Reduktionskurven nach der Oxidbildung bei E_f = 0.7 V bei pH 9 für verschiedene Oxidbildungszeiten t_f.

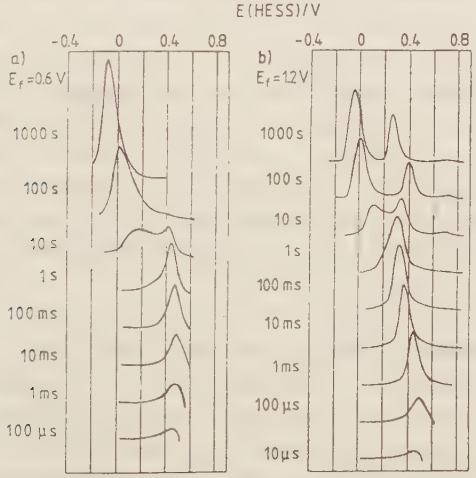


Abb. 3.3.3:

Potentiodynamische Reduktionskurven nach der Oxidbildung bei pH 9 bei E_f = 0.6 V (Abb. a) bzw. bei E_f = 1.2 V (Abb. b) für verschiedene t_f. Die Spektren sind in der Ordinate auf etwa gleiche Größe angepaßt.

führt zu detaillierteren Reduktionsspektren, die auch Zwischenstadien der Oxidbildung zeigen.

In Abb. 3.3.3 sind die Reduktionsspektren gezeigt, die bei Bildungspotentialen von 0.6 bzw. 1.2 V in Abhängigkeit von t_f erhalten wurden. Die große Variation der Reduktionsladungen von 0.03 auf 2.5 $mCcm^{-2}$ für 1.2 V macht für die damit verbundenen Reduktionsströme eine variable Skalierung in der Ordinate notwendig, um bei kleinen Reduktionsladungen Details noch erkennnen und andererseits große Ladungen noch darstellen zu können. Auf eine pseudo-dreidimensionale Darstellung wurde dabei verzichtet, um die Potentiale der Peakmaxima direkt miteinander vergleichen zu können. Die Entwicklung der Reduktionspeaks und damit auch von verschiedenen Oxidspezies ist in Abb. 3.3.4 dargestellt, die die Potentiale der Peakmaxima in Abhängigkeit von t_f zeigt. Ein Vergleich der beiden letztgenannten Abbildungen zeigt, daß für Bildungszeiten < 1s nur ein Peak mit einem Maximum bei etwa 0.5 V beobachtet wird, der der Spezies CuO_x zugeordnet wird . Für E_f > 0.9 V spaltet er für längere Zeiten in 2 Peaks mit Maxima bei 0.4 bzw. 0 V auf. Diese Peaks wurden auch schon früher als die Reduktion von CuO zu Cu_2O (bei 0.4 V) bzw. die Reduktion von Cu_2O zu Cu interpretiert (s. auch Kap. 1.2), was auch durch oberflächenanalytische und photoakustische Untersuchungen belegt werden kann. Bei Bildungspotentialen unterhalb 0.9 V wandelt sich die CuO_x-Schicht in eine Cu_2O-Schicht für t_f > 100 s um.

Die Natur dieser Spezies, die in kurzen Zeiten gebildet wird, ist unsicher. Die Reduktion findet bei 0.5 V statt, was auf Cu(II) hindeutet. Die entsprechenden thermodynamischen Gleichgewichtspotentiale liegen bei 0.57 V für Cu/CuO , 0.61 V für $Cu/Cu(OH)_2$ und 0.471 V für Cu/Cu_2O /6/. Das Gleichgewicht $Cu/Cu(OH)_2$ muß berücksichtigt werden, weil wenigstens die dem Elektrolyten zugewandte Oxidmonolage Wasser enthalten sollte /73,93/. Für das Wachstum einer CuO-Schicht besteht bei einem Oxidbildungspotential von 0.6 V

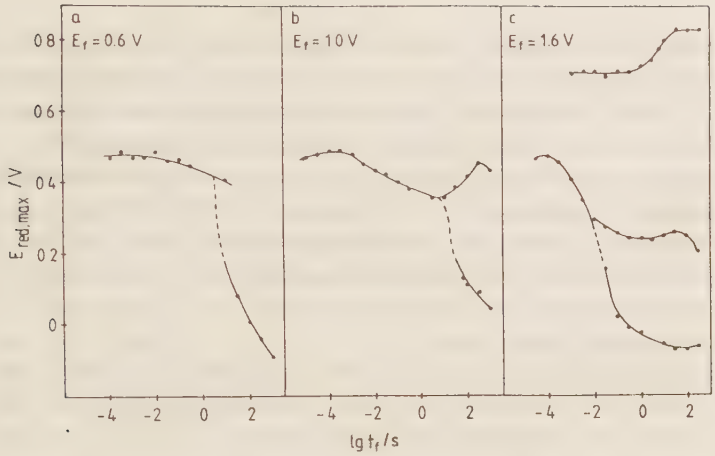


Abb. 3.3.4:

Potentiale der Peakmaxima in der Reduktionsspektren als Funktion von lg t_f für verschiedene Oxidbildungspotentiale bei pH 9.

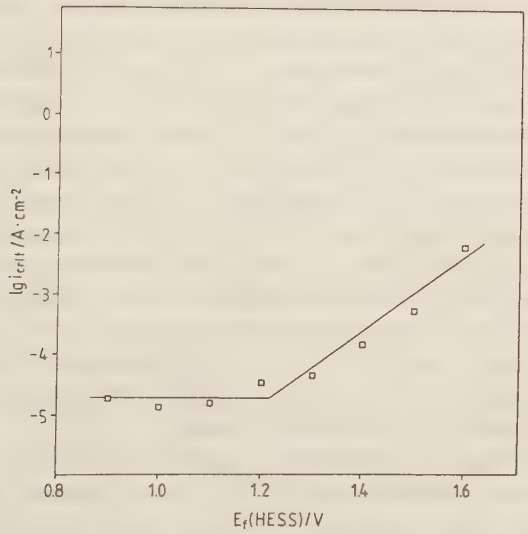


Abb. 3.3.5:

Anodische Gesamtstromdichten vor der Oxidseparation i_{crit} (angezeigt durch die Peakaufspaltung im Reduktionsspektrum) in Abhängigkeit von E_f bei pH 9.

keine Überspannung. Darstellungen analog zu Abb. 3.3.4 für pH 12 zeigen den Reduktionspeak von CuO_x im Potentialbereich der Cu(I)- Reduktion. Die elektronischen Eigenschaften sind denen von Cu_2O ähnlich /22/, wie weiter unten gezeigt wird. Pulsexperimente mit einer rotierenden Ringscheibenelektrode zeigen lösliche Cu(II)-Ionen, auch wenn in der Reduktionsflanke nur ein Peak beobachtet wird (s. Kap. 4.2). Aufgrund dieser Unsicherheiten wurde die Spezies mit CuO_x bezeichnet und als Mischung aus Cu(I)-, Cu(II)-, O^{2-}- und OH^-- Ionen betrachtet.

Die Aufspaltung von CuO_x in Cu_2O und CuO geschieht mit steigendem Potential bei immer kürzeren Bildungszeiten und geringeren Reduktionsladungen. Auch bei E_f = 1.6 V übersteigen die kleinsten gemessenen Reduktionsladungen für Cu_2O und CuO die je einer Monolage an Cu_2O und CuO entsprechende Ladungsmenge. Möglicherweise ist der entscheidende Parameter für die Aufspaltung die anodische Stromdichte. Oberhalb eines kritischen Wertes verhindert die durch ein starkes elektrisches Feld hervorgerufene hohe Stromdichte die Separation in zwei Oxidphasen mit unterschiedlichen Eigenschaften, z. B. unterschiedlichen Reduktionspotentialen. Die Potentialabhängigkeit der kritischen Stromdichte i_{crit}, die am Ende der Oxidbildung fließt, bevor im folgenden Reduktionsspektrum eine Peakseparation auftritt, ist in Abb. 3.3.5 dargestellt. Bis 1.2 V bewegt sich i_{crit} in der Größenordnung von 20 μAcm^{-2} unabhängig vom Oxidbildungspotential. Für höhere Potentiale nimmt lg i_{crit} linear mit einem b-Faktor von 160 mV auf 1.6 $mAcm^{-2}$ bei 1.6 V zu. Darüberhinaus kann die Separationsgeschwindigkeit durch Keimbildungsprozesse begrenzt sein und Zeiteffekte zeigen.

Der Cu(II)-Reduktionspeak II verschiebt sich mit zunehmender Bildungszeit zunächst bis t_f = 100 s zu höheren Potentialen und erst anschließend zu tieferen. Der Separationsprozeß verursacht eine anodische Verschiebung aufgrund besserer Phasentrennung, die dann durch eine kathodische Verschiebung

entsprechend der zunehmenden Schichtdicke von CuO, kinetischer Phänomene (es werden größere Reduktionsströme erreicht) und den Alterungsprozessen der Oxidschicht mit längerer Bildungszeit /94/ überkompensiert wird.
Bei Potentialen E_f > 1.5 V wird der zeitliche Verlauf der Peakentwicklung weiter verkompliziert. Der Reduktionspeak von Cu_2O (Kriterium: Reduktionspotential) tritt nicht sofort nach der Separation von CuO_x auf, sondern entsteht aus einer Spezies, die bei 0.1 V reduziert wird und nach Oxidbildungen in einem Zeitbereich zwischen 30 ms < t_f < 1 s existiert (Abb. 3.3.4). Mit zunehmendem pH-Wert des Elektrolyten wird dieser Effekt deutlicher.

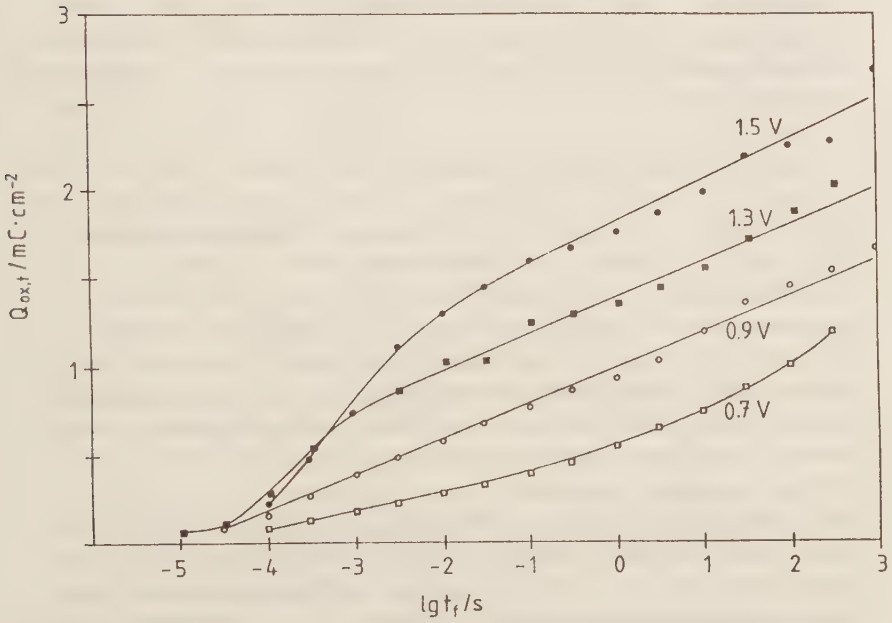


Abb. 3.3.6:

Gesamtoxidreduktionsladung $Q_{ox,t}$ als Funktion von lg t_f für verschiedene Oxidbildungspotentiale bei pH 9.

Ein weiterer Peak erscheint nur bei pH 9 bei einem Reduktionspotential von 0.8 V nach Oxidbildungen bei $E_f \geq$ 1.1 V und längeren Zeiten (Abb. 3.3.3b, 3.3.4c). Er zeigt keinen Einfluß auf die anderen Reduktionspeaks und bleibt klein. Die mit ihm verbundene Ladungsmenge erreicht nie 20 % der Gesamtreduktionsladung. Wie bei früheren Untersuchungen wird diese Spezies als $CuO_y\ zH_2O$ bezeichnet und im folgenden nicht weiter betrachtet.

3.3.3 Kathodische Ladungen

Abb. 3.3.6 zeigt die Abhängigkeit des Oxidwachstums, dargestellt durch die Gesamtreduktionsladung $Q_{ox,t}$, in Abhängigkeit vom Oxidbildungspotential E_f und der Bildungszeit t_f für 10 µs < t_f < 1000 s. Bei niedrigen Elektrodenpotentialen ist $Q_{ox,t}$ näherungsweise eine lineare Funktion von lg t:

$$Q_{ox,t} = \Delta Q(E_f)\ \lg t_f + \text{const.}(E_f) \qquad (3.3.1)$$

Die Steigung ΔQ nimmt mit steigendem Elektrodenpotential zu. Bei höheren Bildungspotentialen kann die Zeitabhängigkeit der Reduktionsladung in zwei Bereiche eingeteilt werden: Bis 10 ms nimmt $Q_{ox,t}$ stark mit lg t_f zu, für längere Zeiten ist die Steigung geringer. Die Größe der beobachteten Reduktionsladung hängt für die in dieser Arbeit untersuchten Kombinationen von Zeit und Potential vom pH-Wert des benutzten Elektrolyten ab, bei pH 9 werden nach 1000 s 2.8 $mCcm^{-2}$ erhalten.

Wenn man einen Hochfeldmechanismus für das Wachstum der Kupferoxidschichten annimmt, sollten nach Cabrera und Mott /95/ und Vetter /96/ die folgenden Beziehungen gelten: Die anodische Gesamtstromdichte i_+ ist nach (3.3.2) proportional zur Ionenwanderung durch das Oxid:

$$i_+ = i_0 \exp \frac{\alpha \delta z F \Delta\varphi_{ox}}{R T d} \qquad (3.3.2)$$

i_0 : Konstante
α : Symmetriefaktor
z : Ionenladung
F : Faradaykonstante
$\Delta\varphi_{ox}$: Potentialabfall in der Oxidschicht
δ : Abstand zweier Minima der potentiellen Energie in der Oxidschicht
R : allgemeine Gaskonstante
T : absolute Temperatur
d : Schichtdicke

Bei höheren Potentialen (1.0 V < E_f < 1.6 V) hängt i_+ praktisch nur von t_f ab (s. Abb. 3.3.9). Der Potentialeinfluß ist gering. Von 1.0 bis 1.6 V erhöht sich i_+ nur um etwa 50 %. Lediglich bei t < 1 ms sind die Ströme etwas größer, weil der Potentiostat die geforderten Ladungsmengen nicht liefern kann und länger in der Vollaussteuerung ist. Formt man (3.3.2) um

$$\frac{Q V_{mol}}{z r F} = d = \frac{\Delta\varphi_{ox} z F \alpha \delta}{2.3 R T \lg(i_+/i_0)} \qquad (3.3.3)$$

V_{mol} : Molvolumen von Cu_2O (23.9 cm^3/Mol) bzw. CuO (12.3 cm^3/Mol)

so sollte die Schichtdicke nach (3.3.3) linear mit dem Elektrodenpotential zunehmen, wenn sich eine Veränderung von E_f in erster Linie in einer Veränderung des Potentialabfalls in der Oxidschicht $\Delta\varphi_{ox}$ niederschlägt.
Wenn das Modell der limitierten Potentialabfälle in der CuO_x- Schicht und der Cu_2O/CuO-Duplexschicht gültig ist, sollten unter der Bedingung eines feldstärkeabhängigen Oxidwachstums begrenzte Oxidschichtdicken existieren. Die

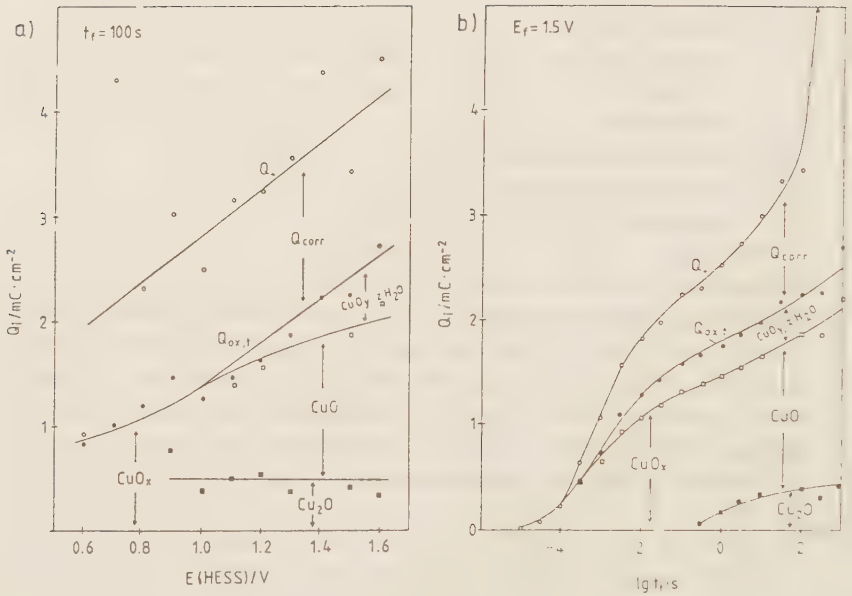


Abb. 3.3.7:

Aufteilung der anodischen Gesamtladung
$Q_+ = Q_{corr} + Q(Cu_2O) + Q(CuO) + Q(CuO_y \cdot zH_2O)$ bei pH 9
a) in Abhängigkeit von E_f für t_f = 100 s
b) in Abhängigkeit von lg t_f bei E_f = 1.5 V

CuO_x-Schicht sollte linar bis zu ihrer Grenzschichtdicke anwachsen und sich dann in eine Cu_2O- und eine CuO Schicht separieren.
Nach der Separation sollte die Reduktionsladung von Cu_2O, gemessen als Ladungsdifferenz zwischen den beiden Reduktionspeaks I und II in Abb. 3.3.1 konstant bleiben, da die Bildung der CuO-Phase erst dann möglich sein sollte, wenn im Cu_2O aufgrund des begrenzten Potentialabfalls eine Löcher- bzw. Fehlstellenanreicherung stattgefunden hat. Die Reduktionsladung von CuO, die der doppelten Ladungsmenge von Peak II entspricht, sollte nach Gleichung (3.3.3) linear mit E_f zunehmen. Die Steigung der Kurve kann sich von der für CuO_x unterscheiden. Bei Potentialen oberhalb 1.6 V finden Sauerstoffentwicklung und transpassive Korrosion statt. Diese Effekte deuten auf das Erreichen des im CuO möglichen Potentialabfalles hin. So sollte die Reduktionsladung nicht weiter zunehmen. Abb. 3.3.7a zeigt das experimentelle Ergebnis für t_f = 100 s. Die Gesamtreduktionsladung nimmt bis 0.8 V linear mit dem Elektrodenpotential zu. Durch die lange Oxidbildungszeit hat sich das CuO_x in diesem Bereich teilweise in Cu_2O umgewandelt. Für E_f > 0.9 V hat die Separation in Cu_2O und CuO bereits stattgefunden und die Cu_2O Reduktionsladung ist annähernd konstant. Von der Menge her entspricht sie 2 bis 3 Monolagen, wenn man annimmt, daß für die Bildung einer Monolage Oxid 0.175 $mCcm^{-2}$ /7,22/ und für die komplette Bedeckung einer Kupferoberfläche mit Sauerstoff 0.25 $mCcm^{-2}$ erforderlich sind. Die Menge an CuO nimmt linear mit dem Elektrodenkpotential bis etwa 2 $mCcm^{-2}$ zu und bleibt für höhere Potentiale annähernd konstant. Die weitere Zunahme der Gesamtreduktionsladung wird durch $CuO_y \cdot zH_2O$ verursacht, das erstmals bei 1.1 V beobachtet wird.
Abb. 3.3.7b zeigt die Gesamtreduktionsladung und die Auftrennung in die einzelnen Spezies für E_f = 1.5 V in Abhängigkeit von lg t_f. Wenn das Oxidwachstum nach einem

Hochfeldmechanismus geschieht, sollte man ein reziprok logarithmisches Wachstumsgesetz /96/

$$\frac{1}{d} = \text{const} - \frac{2.3 \cdot R \cdot T}{\alpha\delta \cdot \Delta\varphi_{ox} \cdot z \cdot F} \lg t = \frac{z \cdot r \cdot F}{Q \cdot V_{mol}} \qquad (3.3.4)$$

erwarten. Diese Beziehung stellt näherungsweise /96/ die Integration von (3.3.2) unter Berücksichtigung von $i = (dd/dt) \cdot z \cdot F/V_{mol}$ dar. Experimentelle Ergebnisse befolgen meist sowohl eine lineare Zunahme der Schichtdicke mit lg t_f als auch den reziproken Zusammenhang, weil beide Wachstumsgesetze sehr ähnlich sind und eine Unterscheidung nur bei Variation der Schichtdicke über mehrere Größenordnungen möglich ist /44/.
Die Reduktionsladung der verschiedenen Oxide nimmt annähernd linear mit lg t_f zu (Abb. 3.3.7 b). Das gilt auch für Potentiale, bei denen die Potentialabfälle in den Oxidschichten $\Delta\varphi_{ox,i}$ begrenzt sind, weil Gl. (3.3.1) auch für die Teilreduktionsladungen $Q_{ox,i}$ gilt, wenn $\Delta\varphi_{ox,i}$ sich nicht mit der Zeit ändert.

3.3.4 Anodische Ladungen

Die anodische Ladungsdichte während eines potentiostatischen Oxidbildungspulses kann sich aus mehreren Anteilen zusammensetzen:

$$Q_+ = Q_{ox,t} + Q_{corr} + Q_{redox} + Q(H_2O) \qquad (3.3.5)$$

Die Oxidation von Wasser $Q(H_2O)$ sollte für Oxidbildungspotentiale < 1.6 V vernachlässigbar sein, da sichtbare Sauerstoffentwicklung erst bei 1.9 V einsetzt. Andere oxidable Substanzen sollten nicht vorhanden sein, was zu $Q_{redox} \approx 0$ führt. Gl. (3.3.5) vereinfacht sich zu (3.3.5a):

$$Q_+ = Q_{ox,t} + Q_{corr} \qquad (3.3.5a)$$

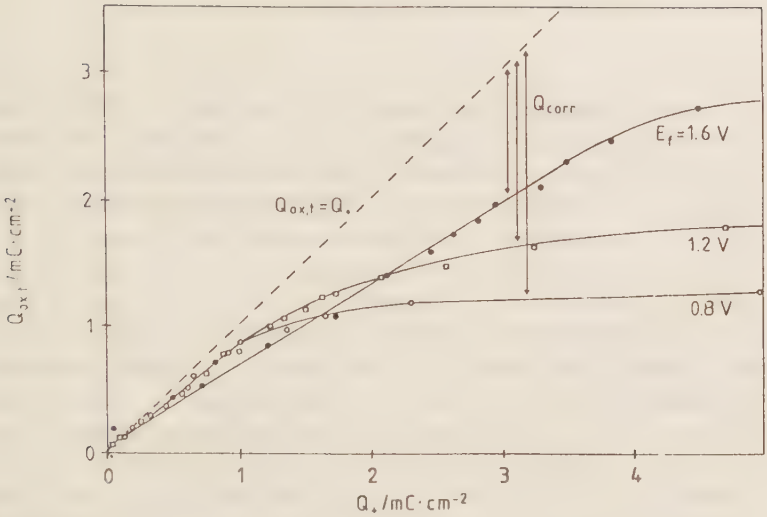


Abb. 3.3.8:

Gesamtoxidreduktionsladung $Q_{ox,t}$ in Abhängigkeit von der anodischen Gesamtladung Q_+ für verschiedene Oxidbildungspotentiale bei pH 9.

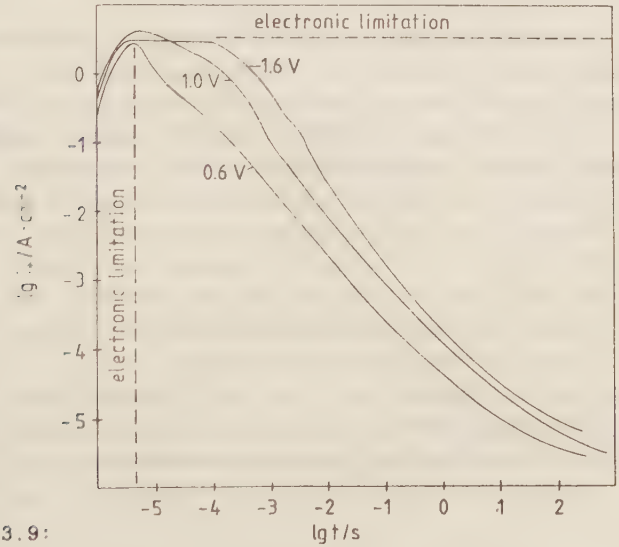


Abb. 3.3.9:

Doppelt logarithmische Auftragung des anodischen Gesamtstroms i_+ in Abhängigkeit von t_f für verschiedene E_f bei pH 9.

Die Unterschiede zwischen anodischer und kathodischer Ladung werden also in erster Linie durch die Bildung löslicher Korrosionsprodukte verursacht. Ein möglicher Beitrag durch Abfallen nicht haftender Teile des gebildeten Oxids ist bei den hier nach einem Hochfeldmechanismus gebildeten dünnen und kompakten Filmen nicht wahrscheinlich. Elektrochemisch nicht reduzierbare Oxidationsprodukte auf der Elektrodenoberfläche sollten einen starken Einfluß auf anschließende Messungen und die Bestimmung der relativen Rauhigkeit haben. Dies wird nicht beobachtet.

Beispiele für die Potential- und Zeitabhängigkeit der anodischen Ladung sind bereits in den Abb. 3.3.7a und b gegeben. Nach 100 s (Abb. 3.3.7a) nimmt die anodische Ladung annähernd linear mit E_f zu. Bei 1.5 V (Abb. 3.3.7b) beobachtet man ein Anwachsen der Korrosionsladung als Differenz zwischen Q_+ und $Q_{ox,t}$ mit lg t_f. Ein besonders starker Anstieg ist für Zeiten ab 100 s festzustellen, wenn relativ kleine Korrosionssröme einen großen Einfluß auf die anodische Gesamtladung haben (s. u.).

Abb. 3.3.8 zeigt die Gesamtreduktionsladung als Funktion der anodischen Gesamtladung gemessen während des potentiostatischen Pulses. Bis zu einer Ladung von etwa 1 $mCcm^{-2}$ sind anodische und kathodische Ladung praktisch gleich, was durch die gepunktete Linie angedeutet wird. Bedeutend wird die Korrosionsladung erst bei längeren Zeiten. Dieser Befund wird auch durch Untersuchungen mit der rotierenden Ringscheibenelektrode gestützt (s. Kap. 4.2), die aber auf den Bereich längerer Zeiten begrenzt sind /97/. Durch Vergleich von anodischer und kathodischer Ladung kann man die Korrosionsrate ab 10 µs bestimmen.

Die kathodische Ladungsdichte in Abb. 3.3.8 wächst auf potentialabhängige Grenzwerte an, die erreicht werden, wenn der anodische Strom auf den Korrosionsstrom abgesunken ist.

3.3.5 Stromdichten

Während des potentiostatischen Oxidbildungspulses kann die anodische Gesamtstromdichte i+ direkt gemessen werden. Wenn man andererseits die Abhängigkeit der Reduktionsladung von der Oxidbildungszeit kennt, kann man durch Differentiation

$$i_{ox} = dQ_{ox}/dt_f \qquad (3.3.6)$$

sowohl die Gesamtoxidbildungsstromdichte $i_{ox,t}$ als die Teilbildungsstromdichten der einzelnen Oxide berechnen. Die Korrosionsstromdichte ergibt sich als Differenz aus anodischem und Gesamtoxidbildungsstrom:

$$i_{corr} = i_+ - i_{ox,t} \qquad (3.3.7)$$

Abb. 3.3.9 zeigt die Zeitabhängigkeit der anodischen Stromdichte in einer doppelt logarithmischen Auftragung für drei verschiedene Oxidbildungspotentiale. Der maximale Strom am Ausgang des Potentiostaten in Verbindung mit der verwendeten Elektrodengeometrie und dem Elektrolyten beträgt 0.8 A, was 3 Acm^{-2} entspricht. lg i+ nimmt bis 30 s annähernd linear mit lg t ab. Wenn der Potentialabfall im Oxid für ein festes Elektrodenpotential konstant bleibt, liefert die Kombination der Gleichungen (3.3.2) und (3.3.4) für ein Oxidwachstum nach dem Hochfeldmechanismus bei vernachlässigbarer Korrosionsrate diesen Zusammenhang:

$$\lg i_+ = \text{const.} - \lg t \qquad (3.3.8)$$

Für längere Zeiten, in denen die Korrosion dominiert, nimmt die Stromdichte auf einige μAcm^{-2} ab.
Der Kurvenverlauf ist für die verschiedenen Potentiale ähnlich. Mit steigendem Potential sind die Kurven aber zu höheren Stromdichten verschoben, was zu einer Ausdehnung des Zeitbereiches führt, in dem der Strom elektronisch limitiert ist.

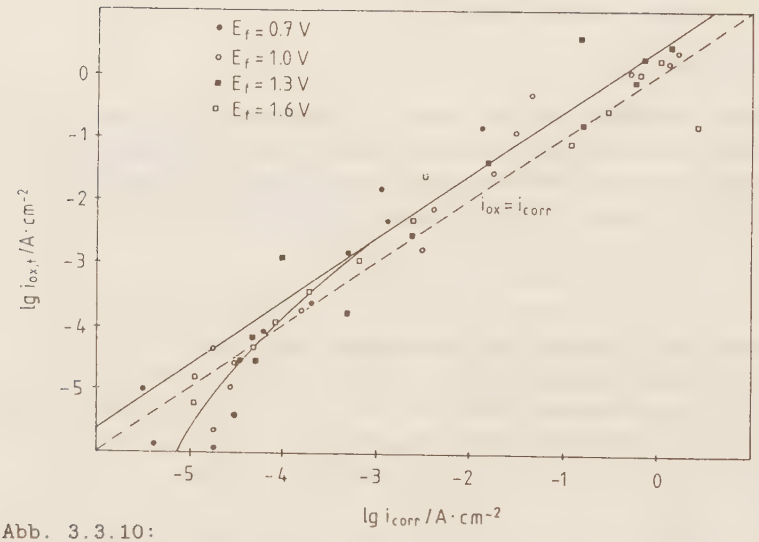


Abb. 3.3.10:

Gesamtoxidbildungsstromdichte $i_{ox,t} = dQ_{ox,t}/dt_f$ bei pH 9 in Abhängigkeit von der Korrosionsstromdichte i_{corr} in einer doppelt logarithmischen Darstellung für verschiedene E_f.

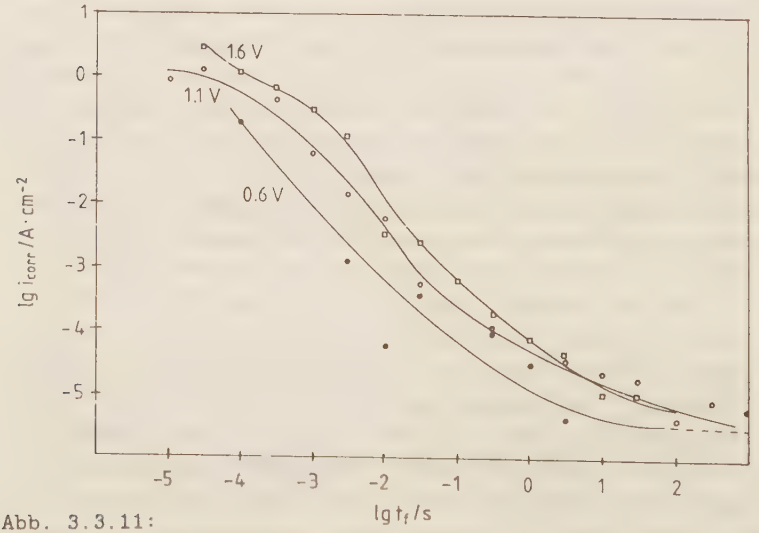


Abb. 3.3.11:

Doppelt logarithmische Darstellung der Zeitabhängigkeit von i_{corr} für verschiedene Oxidbildungspotentiale bei pH 9.

Abb. 3.3.10 vergleicht die Gesamtoxidbildungsstromdichte $i_{ox,t}$ und die Korrosionsstromdichte i_{corr} in einer doppelt logarithmischen Auftragung. Die durch die Meßpunkte gelegte Gerade hat eine Steigung von 1. Entsprechend Gl. (3.3.9), die in /98/ abgeleitet wurde

$$i_{ox} = i_{ox,0}\ (i_{corr}/i_{corr,0})^{\alpha_{ox}/\alpha_{corr}} \qquad (3.3.9)$$

sind die Durchtrittsfaktoren für Oxidbildung und Korrosion gleich. Für die meisten Meßpunkte übersteigt die Oxidbildung die Korrosion um den Faktor 3. Die gestrichelte Linie in Abb. 3.3.10 entspricht einem Verhältnis $i_{ox,t}/i_{corr} = 1$. Für Oxidbildungsstromdichten unter 1 $mAcm^{-2}$ beträgt die Steigung etwa 1.6, was $\alpha_{corr} > \alpha_{ox}$ bedeutet. Die Änderung der Steigung von 1 auf 1.6 geschieht bei Oxidbildungszeiten von etwa 1 s.

Abb. 3.3.11 zeigt die Zeitabhängigkeit der Korrosionsstromdichte in einer doppelt logarithmischen Auftragung. Zu Beginn des Experimentes liegt i_{corr} im Bereich einiger Acm^{-2} und nimmt mit der Zeit auf einige μAcm^{-2} ab. Eine Potentialerhöhung von E_r um 1 V erhöht die Korrosionsstromdichte um ein bis zwei Größenordnungen. Der vergleichsweise steile Abfall bei 1.6 V und 10 ms kann mit der beginnenden Peakaufspaltung im Reduktionsspektrum in Verbindung stehen.

Abb. 3.3.12 zeigt Tafeldiagramme für $i_+ = i_{ox,t} + i_{corr}$ (a) und i_{corr} (b) für konstante Gesamtreduktionsladungen. Die Korrosion kann anhand mehrerer Modelle diskutiert werden. Wenn der Potentialabfall in der Helmholtzschicht während der hier vorgestellten instationären Experimente konstant ist, sollte i_{corr} entsprechend Gleichung (3.3.10) unabhängig vom Elektrodenpotential sein:

$$\lg i_{corr} = \lg i_{corr,0} + \frac{\alpha_{corr}\,\Delta\varphi_H\,z\,F}{2.3\,R\,T} = \lg i_{corr,0} + \Delta\varphi_H/b_+ \qquad (3.3.10)$$

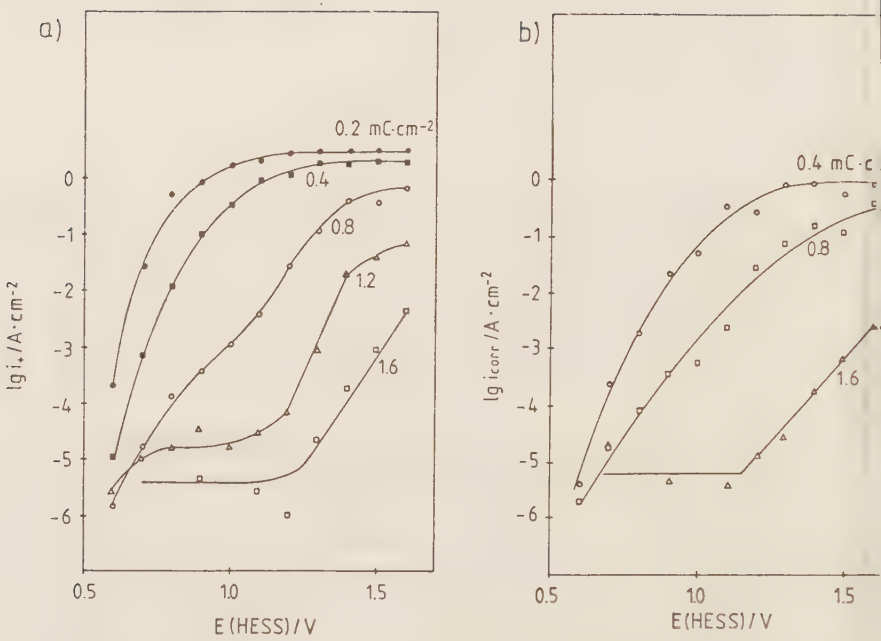


Abb. 3.3.12:

Tafelauftragungen des anodischen Gesamtstroms i_+ (a) und von i_{corr} (b) für verschiedene Gesamtreduktionsladungen $Q_{ox,t}$ bei pH 9.

Dieses Verhalten wird für 1.6 $mCcm^{-2}$ bei E_f < 1.2 V beobachtet (Abb. 3.3.12b). Zum einen entsprechen die Schichtdicken bei diesen tiefen bis mittleren Bildungspotentialen langen Oxidbildungszeiten, zum anderen sollte der Potentialabfall in der Helmholtzschicht auch deshalb konstant sein, weil die begrenzten Potentialabfälle in den Oxiden nicht erreicht sind.
Falls $d\Delta\varphi_H = dE$, d. h. wenn die begrenzten Potentialabfälle erreicht sind, sollte die Korrosionsstromdichte exponentiell vom Elektrodenpotential abhängen. Diese Bedingungen sind für Potentiale oberhalb 1.2 V erfüllt. Der b-Faktor von 170 mV ergibt mit einer Ionenladung z von 2 einen sinnvollen Durchtrittsfaktor von 0.2.
Weitere Abweichungen werden für die dünneren Oxidschichten beobachtet. Hier sind die Feldstärken in der Oxid- und in der Helmholtzschicht zueinander proportional, und i_{corr} nimmt exponentiell mit E_f bei konstanter Schichtdicke zu. Dieses Verhalten wird für 0.4 bzw. 0.8 $mCcm^{-2}$ mit ähnlichen b-Faktoren wie für 1.6 $mCcm^{-2}$ beobachtet. Bei Tafeldiagrammen kann es problematisch sein, bei Bildung mehrerer Oxide mit unterschiedlichen Eigenschaften nur die Reduktionsladung konstant zu halten. Bis 0.8 $mCcm^{-2}$ trat bei allen Elektrodenpotentialen nur ein Reduktionspeak entsprechend einer Spezies auf. Bei einer Reduktionsladung von 1.6 $mCcm^{-2}$ wurden in dem Potentialbereich, der in der Abbildung dargestellt ist, immer zwei Reduktionspeaks beobachtet.
Ähnliche Überlegungen sind auch für i_+ gültig, wie ein Vergleich der beiden Abbildungen zeigt. Bei dünnen Schichten ist die anodische Stromdichte durch den Ionentransport in der Oxidschicht oder durch die Helmholtzschicht bestimmt. Die dickere Oxidschicht entspricht einem Zeitbreich, in dem der Korrosionsanteil den anodischen Strom bestimmt.

Die Situation eines wachsenden Oxids kann durch ein Bandmodell beschrieben werden. Wenn die Oxidbildung unter potentiostatischen Bedingungen beginnt, führt der gebildete

dünne, homogene Oxidfilm zu einer hohen Feldstärke im Oxid und der Helmholtzschicht. Das Valenzband des Oxids erreicht das Fermi-Niveau und Cu(II)-Ionen werden als lösliches Produkt und als Bestandteil des CuO_x-Films gebildet. Bei längeren Zeiten trennt sich das CuO_x in Cu_2O und CuO. Der Potentialabfall $\Delta\varphi_{ox}$ erstreckt sich über beide Schichten und nimmt bis 1.2 V zu, während $\Delta\varphi_H$ näherungsweise konstant und klein ist. Deshalb ist der Korrosionsstrom für 1.6 $mCcm^{-2}$ bis 1.2 V konstant. Bei höheren Potentialen erreicht $\Delta\varphi_{ox}$ seinen Grenzwert, worauf eine Potentialänderung zu einer Änderung von $\Delta\varphi_H$ führt. Entsprechend steigt i_{corr} wie durch Gleichung (3.3.10) beschrieben an.

3.3.6 Elektrodenkapazität

Für ein isolierendes Oxid, das nach einem Hochfeldmechanismus gewachsen ist, sollte man eine lineare Abnahme der Elektrodenkapazität mit dem Logarithmus der Oxidbildungszeit erwarten:

$$C = \frac{D_o \cdot D \cdot r}{d} = \frac{z \cdot F \cdot D_o \cdot D \cdot r^2}{V_{mol} \cdot Q} \qquad (3.3.11)$$

$$= \text{const.} \cdot D_o \cdot D \cdot r - \frac{D_o \cdot d \cdot r \cdot 2.3 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot \delta \cdot \Delta\varphi_{ox} \cdot z \cdot F} \lg t$$

D_o: Dielektrizitätskonstante des Vakuums
D : relative Dielektriztätskonstante

Für ein Oxidbildungspotential von 0.6 V ist in Abb. 3.3.13 der lineare Abfall von C mit lg t über mehr als sechs Zehnerpotenzen der Zeit gezeigt. Die Elektrodenkapazität ändert sich entsprechend Gleichung (3.3.11) von 60 auf 15 μFcm^{-2}. Bei höheren Elektrodenpotentialen und kurzen Oxidbildungszeiten weisen die Kapazitätskurven einen hyperbelähnlichen Verlauf auf. Mit zunehmender Zeit wird ein minimaler Kapazitätswert erreicht, der sich mit steigendem

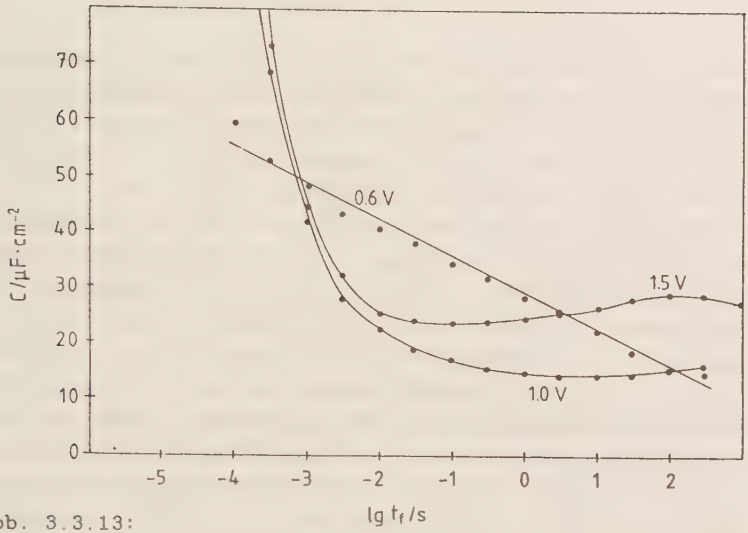


Abb. 3.3.13:

Elektrodenkapazität C während der potentiostatischen Oxidbildung als Funktion von lg t_f für verschiedene E_f bei pH 9.

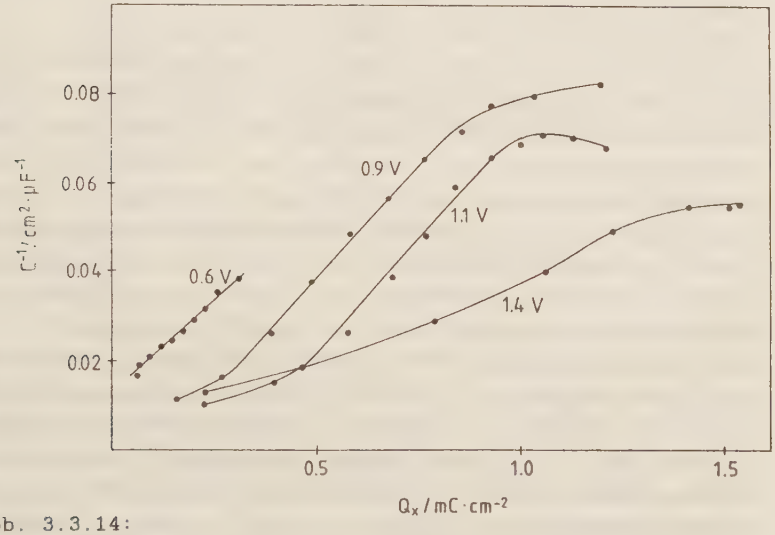


Abb. 3.3.14:

Abhängigkeit der reziproken Kapazität 1/C für CuO_x von der Reduktionsladung Q_x für verschiedene Oxidbildungspotentiale bei pH 9.

Potential von 30 auf 0.1 s verschiebt. Diese Verschiebung läßt sich mit der Peakaufspaltung in den Reduktionsspektren korrelieren. Für längere Oxidbildungszeiten bleibt die Elektrodenkapazität entweder konstant (für 0.8 V $\leq E_r \leq$ 1.0 V) oder steigt sogar wieder leicht an (für 1.1 V $\leq E_r \leq$ 1.6 V). Das stimmt mit der Vorstellung der Existenz begrenzter Potentialabfälle in den Oxidschichten überein. Dieses Modell nimmt ein Bandschema an, das für ein kristallines Oxid im stationären Zustand gültig ist, nicht aber für ein ungeordnetes, in Zeiten < 0.1 s gebildetes Oxid. Der bei längeren Zeiten beobachtete langsame Anstieg der Kapazität, der trotz zunehmender Schichtdicke geschieht, deutet auf die Bildung geordneter Phasen mit definierten Bandstrukturen hin, was begrenzte Potentialabfälle zur Folge hat. Dieser Effekt ist in der Abbildung bei 1.5 V am stärksten ausgeprägt. Hier wird für die längsten Zeiten eine recht hohe Kapazität von 28 μFcm^{-2} erreicht, die dem variablen Potentialabfall in der Helmholtzschicht entspricht, während $\Delta\varphi_{ox}$ konstant ist.

Wenn sich die Oxidschicht wie ein Kondensator verhält, sollte Gleichung (3.3.11) gelten, wie es schon für CuO_x und Cu_2O während der potentiodynamischen Reduktionsflanke nach potentiostatischer Oxidbildung beobachtet wurde /22/. Die Elektrodenkapazität hing für konstante Schichtdicke weder vom Oxidbildungspotential noch von der -zeit ab, falls die Elektrode nicht durch starkes Oxidwachstum aufgerauht worden war. Die Kapazität war auch vom Meßpotential während der Reduktionsflanke unabhängig. Die Elektrodenkapazität in diesem Abschnitt wurde während der Oxidbildung gemessen. Sie ist auch für konstante Schichtdicke nicht länger unabhängig vom Elektrodenpotential. Abb. 3.3.14 zeigt die reziproke Kapazität für CuO_x in Abhängigkeit von der Reduktionsladung Q_x. Man erhält für jedes Oxidbildungspotential eine eigene Kurve, obwohl während der Reduktionsflanken immer nur ein Reduktionspeak beobachtet wurde. Bei niedrigen Oxidbildungspotentialen findet man eine lineare Beziehung

zwischen 1/C und Q über den ganzen Bereich von Q_x. Die kleinsten reziproken Kapazitätswerte entsprechen 80 μFcm^{-2}, die man der Helmholtzschicht an einer oxidbedeckten Elektrode zuordnen kann. Die Steigungen für die verschiedenen Kurven sind sich ähnlich, es findet aber mit steigendem Potential eine Verschiebung zu höheren Reduktionsladungen statt. Die extrapolierten Geraden gehen nicht durch den Nullpunkt bzw. haben keinen postiven Ordinatenabschnitt. Dieses Offset kann durch die Bildung einer gut leitenden Spezies am Beginn der Oxidbildung verursacht sein. Die Konzentration an Fehlstellen, die sich vor der CuO-Bildung an der elektrolytseitigen Phasengrenze anreichert, ist möglicherweise schon bei dünneren und jüngeren Schichten vorhanden. Die Menge dieser Spezies ist zunächst klein und nimmt mit dem Potential zu. Daran schließt sich bei den einzelnen Kurven ein Bereich an, in dem eine lineare Beziehung zwischen 1/C und Q entsprechend Gleichung (3.3.11) gilt. Bis 1.3 V ist die Steigung unabhängig vom Oxidbildungspotential. Für die Dielektrizitätskonstante D ergibt sich ein Wert von 16. Bei höheren Potentialen nimmt die Steigung ab. Für dickere Schichten und höhere Potentiale wird 1/C konstant. Dies wird durch das Erreichen des begrenzten Potentialabfalls im Oxid verursacht.

Eine weitergehende Auswertung von Abbildung 3.3.14 zeigt Abbildung 3.3.15. Hierzu wurde die bei E_f = 0.6 V bzw. 0.7 V gebildete Schicht insofern als Standard benutzt, als daß sie keinen Anteil an der gut leitenden Spezies enthalten sollte. Eine Extrapolation auf Q = 0 führt bei diesen Bildungspotentialen zu einem sinnvollen, positiven Wert für die Helmholtzkapazität. Aus der Parallelverschiebung zu höheren Reduktionsladungen der linearen Anteile der Kurven für andere Bildungspotentiale läßt sich der Ladungsanteil der gut leitfähigen Spezies erhalten. Die Differenz zwischen dieser Ladungsmenge und der Reduktionsladung entspricht der Schicht, die sich wie ein Kondensator verhält:

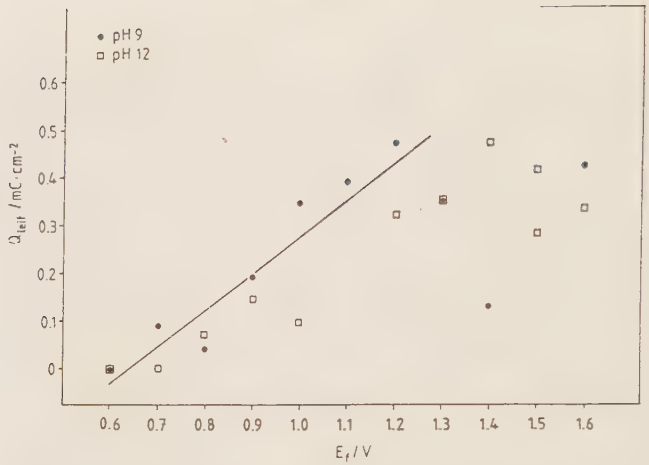


Abb. 3 3.15:

Potentialabhängigkeit der Ladungsmenge Q_{leit}, ermittelt aus Auftragungen analog zu Abb. 3.3.14

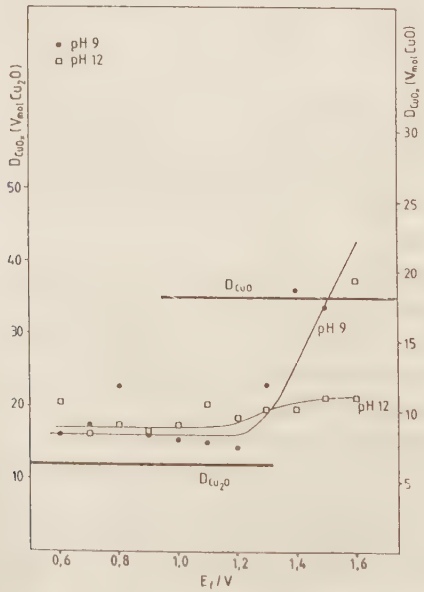


Abb. 3.3.16:

Potentialabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von CuO_x für die pH-Werte 9 und 12. Die Werte der linken (rechten) Skala wurden unter der Verwendung des Molvolumens von Cu_2O (CuO) ermittelt.

$$Q_x = Q_{leit} + Q_{kond} \qquad (3.3.12)$$

Q_{leit} nimmt bis 1.4 V annähernd linear mit dem Bildungspotential auf etwa 0.5 $mCcm^{-2}$ zu.

Abb. 3.3.16 zeigt die Auswertung des linearen Teils der $1/C = f(Q_x)$ Auftragungen für pH 9 und 12. Zwischen 0.6 und 1.2 V ergibt sich für beide pH-Werte eine nahezu konstante Dielektrizitätskonstante von etwa 16. Nach Gleichung (3.3.11) geht r quadratisch in die Ermittlung von D ein. Die Dielektrizitätskonstante wurde unter Verwendung des Molvolumens für Cu_2O (linke Skala) bzw. CuO (rechte Skala) berechnet. Die experimentell erhaltenen Werte liegen in der Nähe des Literaturwertes für Cu_2O aus /9/. Der Anstieg bei höheren Potentialen kann mit dem Erreichen des begrenzten Potentialabfalls erklärt werden. Er fällt mit einer stärkeren Separationstendenz der Reduktionspeaks zusammen, wie u. a. der Vergleich mit den pH-Werten 13 und 14, bei denen die Peakseparation früher geschieht, deutlich macht. Als Vorstufe dieses Prozesses kommt ein verstärkter Potentialabfall in der Helmholtzschicht in Frage, was die teilweise recht hohen D-Werte erklärt und gerade bei höheren pH-Werten den parallelen Anstieg der Dielektrizitätskonstanten und der Korrosion erkären würde.
Die Messung der Elektrodenkapazität beim Oxidbildungspotential zeigt den großen Einfluß von E_f. Es liegt nahe, den Einfluß des anderen wichtigen Oxidbildungsparameters, der Oxidbildungszeit, zu untersuchen. Abb. 3.3.17 zeigt die Abhängigkeit der reziproken Elektrodenkapazität für CuO_x in Abhängigkeit von der Reduktionsladung für konstante Oxidbildungszeiten bei pH 9 (Abb. 3.3.17a) und pH 12 (3.3.17b). Analog zu Abbildung 3.3.14 wird für jede Zeit eine separate Kurve, allerdings mit größerer Streubreite, erhalten. Für aufeinanderfolgende Zeiten liegen die Kurven auch dichter zusammen. Die Oxidschicht verhält sich also während ihres Wachstums auch in dieser Hinsicht nicht wie ein idealer Kondensator. Im

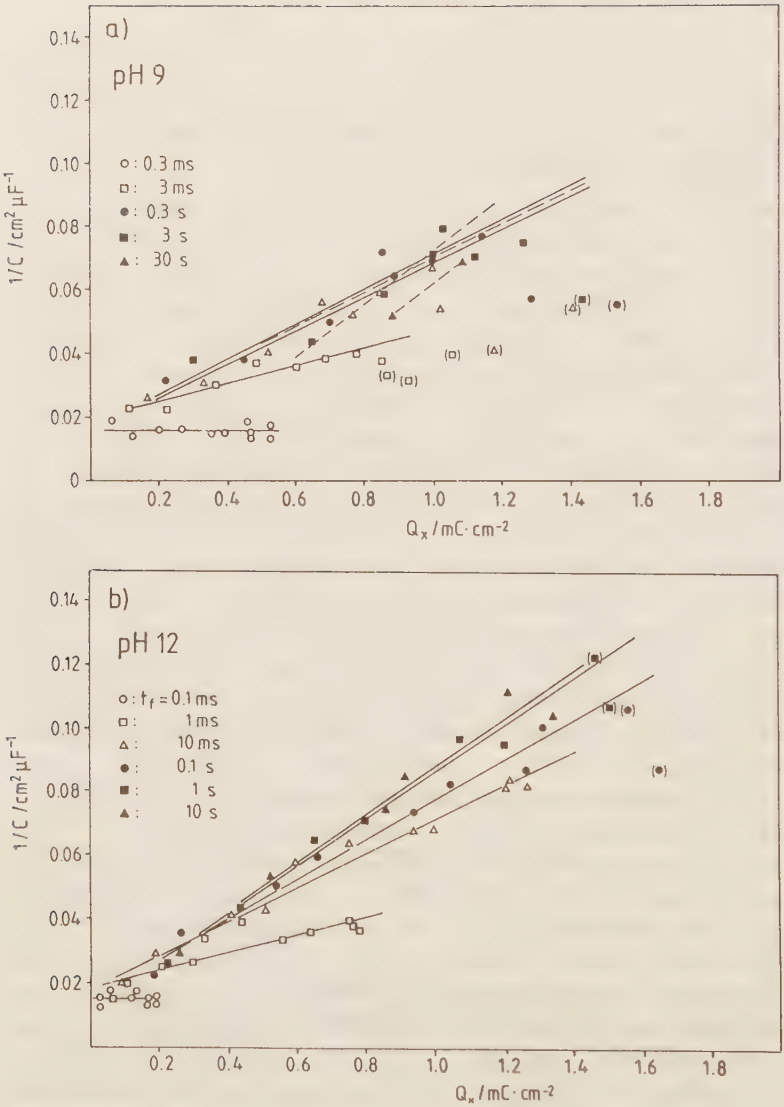


Abb. 3.3.17:

Abhängigkeit der reziproken Kapazität 1/C für CuO_x von der Reduktionsladung Q_x für verschiedene Bildungszeiten.
a) für pH 9
b) für pH 12

Vergleich zu Abb. 3.3.14 gibt es aber zwei wesentliche Unterschiede. Der Kurvenverlauf ähnelt nicht mehr einem Integralzeichen. Für zunehmende Reduktionsladung ergibt sich zunächst ein linearer Anstieg, nur für die höchsten Potentiale ist ein Abknicken zu beobachten. Eine Extrapolation des linearen Anstiegs auf Q = 0 führt für fast alle Zeiten zu einem positiven Ordinatenabschnitt. Mit längerem t_f nimmt die Steigung zu, was einer einer Abnahme der Dielektrizitätskonstanten beim Übergang von jungen zu älteren Schichten entspricht.

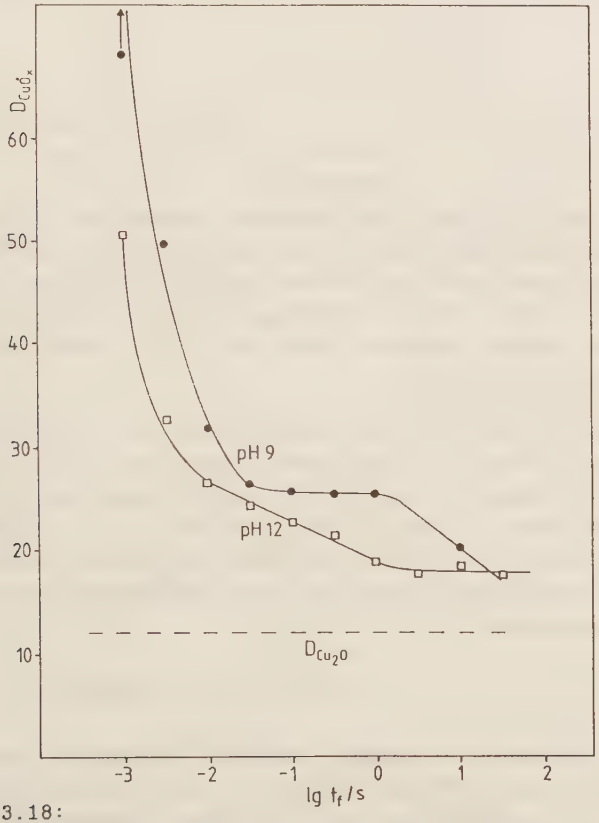


Abb. 3.3.18:

Zeitabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten D von CuO_x für pH 9 und pH 12. D wurde unter der Verwendung des Molvolumens von Cu_2O berechnet.

Diese Zeitabhängigkeit ist in Abbildung 3.3.18 dargestellt. Für Oxidbildungszeiten um 1 ms hat die formale Dielektrizitätskonstante einen Wert um 50, der bis 30 s auf 15 abnimmt. Bei pH 12 erfolgt die Abnahme zwischen 0.01 und 3 s linear, bei pH 9 bleibt der Wert zwischen 0.03 und 3 s nahezu konstant, um dann sprunghaft abzunehmen. Ein höherer Wert für D entspricht einer höheren (elektronischen) Leitfähigkeit der Oxidschicht, wodurch, das einfache Ersatzschaltbild einer Reihenschaltung von Oxid- und Helmholtzkapazität vorausgesetzt

$$1/C = 1/C_{ox} + 1/C_H \qquad (3.3.13)$$

der Einfluß der Helmholtzkapazität auf den Meßwert größer ist. Die Annahme einer zeitabhängigen Dielektrizitätskonstante erscheint plausibel, da junge Schichten aufgrund eines höheren Wasseranteils oder einer stärker amorphen Struktur, wie auch für die Oxidschicht auf Fe diskutiert /99/, eine höhere Polarisierbarkeit aufweisen sollten. Durch die bei kürzeren Zeiten in stärkerem Umfang stattfindende Migration befinden sich mehr Ionen auf Zwischengitterplätzen.

Die Analyse der Cu_2O/CuO-Duplexschicht ist komplizierter. Es ist nicht möglich, eine reine CuO-Schicht zu erzeugen, so daß ihr kapazitives Verhalten nicht getrennt untersucht werden kann. Eine erste Analyse der während der Reduktionsflanke erhaltenen Werte war nicht befriedigend. Unter der Annahme einer einfachen Serienschaltung von drei Kondensatoren

$$1/C_t = 1/C_1 + 1/C_2 + 1/C_H \qquad (3.2.3)$$

war versucht worden, unter Vernachlässigung der Helmholtzkapazität bei bekannter Schichtdickenabhängigkeit von $1/C_1$ den Beitrag von $1/C_2$ durch Differenzbildung zu ermitteln. Die Cu_2O-Schicht unter der CuO-Schicht ist dünner

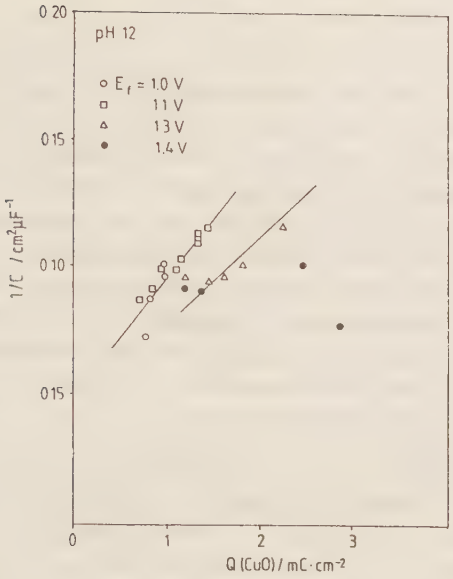


Abb. 3.3.19:

Abhängigkeit der reziproken Kapazität 1/Ct, ermittelt während der potentiodynamischen Reduktionsflanke vor Peak II /22/, von der Reduktionsladung Q(CuO) für verschiedene Oxidbildungspotentiale.

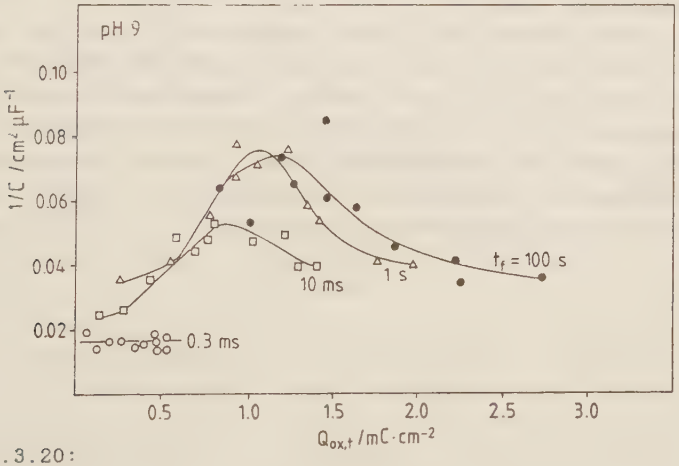


Abb. 3.3.20:

Reziproke Kapazität während der Oxidbildung bei pH 9 als Funktion der Gesamtreduktionsladung $Q_{ox,t}$ für verschiedene Oxidbildungszeiten.

als die teilreduzierte Schicht nach dem Durchlaufen von Peak II. Durch die lineare Abhängigkeit von $1/C_1$ von $Q(Cu_2O)$ sollte der Beitrag von $1/C_1$ an $1/C_t$ ermittelbar sein. Das Ergebnis in Form einer negativen Steigung in einer $1/C = f(d)$ -Auftragung war unbefriedigend. Unter Berücksichtigung des begrenzten Potentialabfalls in der Cu_2O-Schicht sollte während der Reduktionsflanke bei Meßpotentialen oberhalb 0.8 V die Kapazität der Cu_2O/CuO-Schicht nur von der CuO-Schichtdicke entsprechend Gleichung (3.3.11) abhängen. Abbildung 3.3.19 zeigt den entsprechenden Zusammenhang. Für mittlere Oxidbildungspotentiale erhält man eine Dielektrizitätskonstante von 15 bis 20.

In der vorliegenden Untersuchung wurde bei den pH Werten 13 und 14 eine verstärkte Tendenz zur Peakseparation bei kurzen Bildungszeiten beobachtet, wodurch bei diesen pH-Werten wenig Meßwerte für Auftragungen analog zu den hier vorgestellten zur Verfügung stehen. Die Analyse der Duplexschicht wird durch den komplizierteren Bildungsmechanismus erschwert. Bei Auftragungen analog zu Abb. 3.3.16 wird ein Anstieg von D schon bei mittleren Potentialen beobachtet.
Für pH 9 und pH 12 bleibt festzuhalten, daß bei einer Auftragung von $1/C$ über $Q_{ox,t}$ sowohl für konstantes E_f wie für konstantes t_f die Kurven divergieren und daß mit beginnender Peakseparation $1/C$ schichtdickenunabhängig wird bzw. sogar mit zunehmendem $Q_{ox,t}$ abnimmt. Dies ist in Abbildung 3.3.20 dargestellt. Für konstantes t_f bleibt dabei die Cu_2O-Menge annähernd konstant.

4. Untersuchungen und Ergebnisse bei den pH-Werten 13 und 14

Im vorigen Kapitel wurde mit der potentiostatischen Oxidbildung mit schneller potentiodynamischer Reduktion das Verfahren vorgestellt, das an den Drahtelektroden bei allen vier pH-Werten eingesetzt wurde. Das Oxidwachstum läuft bei pH 9 und pH 12 ohne starke strukturelle Änderungen und die damit verbundenen Sekundärprozesse ab. In diesem Kapitel sollen zunächst die Ergebnisse bei pH 14 denen aus Kapitel 3 gegenübergestellt werden. Als zusätzliche Methoden wurden die rotierende Ringscheibenelektrode und die Röntgenphotoelektronenspekroskopie eingesetzt.

4.1 Die Oxidbildung bei pH 14

4.1.1 Einführung

Abb. 4.1.1 zeigt als erste Übersicht eine potentiodynamische Stromspannungs- bzw. Kapazitätsspannungskurve. Wie bei pH 12 beginnt die Oxidbildung bei etwa 0.6 V (Peak AI). Ab ca. 0.85 V (Peak AII) werden vergleichsweise hohe anodische Ströme bis 0.35 $mAcm^{-2}$ beobachtet, die durch die verglichen mit pH 9 /73/ und 12 gestiegene Löslichkeit von Cu(II) Ionen in Form von Oxokomplexen /6/ verursacht werden. Die durch die Gasblasenrührung verursachte Struktur des Peaks spricht für einen Rühreinfluß auf die Größe der Ströme. Längere potentiostatische Polarisation im Potentialbereich dieses Peaks führt zu dicken sichtbaren Schichten, die schon als Schwarzstandards für photoakustische Untersuchungen benutzt wurden /55,60/. Zwischen 1.1 und 1.2 V nimmt die anodische Stromdichte auf 40 μAcm^{-2} ab, ein Wert, der für gute passivierende Eigenschaften der Deckschicht spricht und bis 1.6 V beibehalten wird. Der Rücklauf und das Reduktionsspektrum mit den beiden Peaks entsprechen prinzipiell der Abb. 3.2.1. Beim Vergleich der anodischen

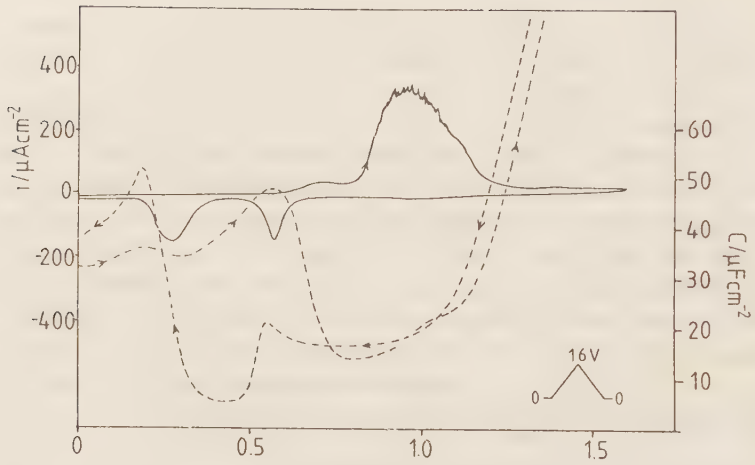


Abb. 4.1.1:

Potentiodynamische Stromspannungskurve (durchgezogene Linie) bzw. Kapazität (gestrichelt) für Cu in 1 n NaOH, dE/dt = 20 mV/s.

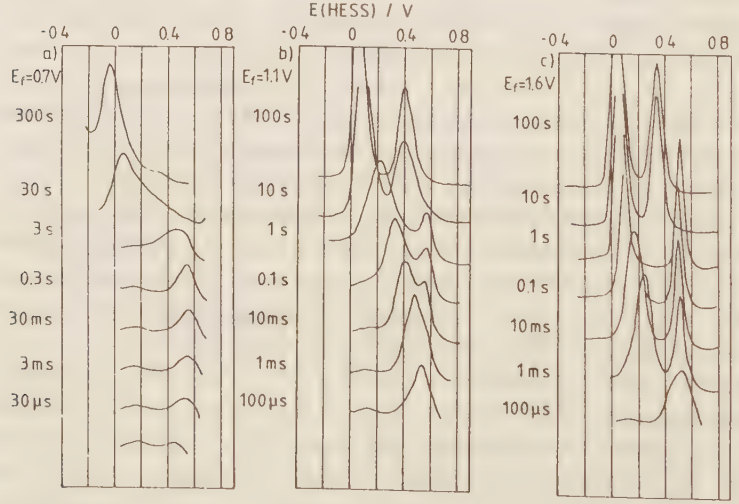


Abb. 4.1.2:

Potentiodynamische Reduktionskurven nach der Oxidbildung bei E_f = 0.7 V (a), E_f = 1.1 V (b) und E_f = 1.6 V (c) für verschiedene Oxidbildungszeiten. Die Spektren sind in der Ordinate auf etwa gleiche Größe angepaßt.

und kathodischen Ladungsmengen fällt der hohe Korrosionsanteil auf.
Die Kapazitätsspannungskurve entspricht in ihrem qualitativen Aussehen ebenfalls der Abb. 3.2.1.

4.1.2 Die Oxidreduktion

Eine zeitaufgelöste Information über die Oxidschichtbildung wird erhalten, wenn man für ein Bildungspotential die Reduktionsspektren für verschiedene Bildungszeiten miteinander vergleicht. Abb. 4.1.2 zeigt diese Spektren bei variablem Ordinatenmaßstab für drei Bildungspotentiale. Bei niedrigen Potentialen findet man wie bei pH 9 für kurze Oxidbildungszeiten eine Spezies CuO_x, die bei etwa 0.55 V reduziert wird (Abb. 4.1.2a). Ab 3 s zeigt die Peakverbreiterung eine Umwandlung dieser Spezies an, die bei 30 s abgeschlossen zu sein scheint. Das Reduktionspeakmaximum liegt nun um 0 V. In diesem Potentialbereich findet auch die Reduktion

$$Cu_2O \rightarrow Cu$$

nach Bildung einer Cu_2O/CuO-Duplexschicht statt. Bei den kürzesten Oxidbildungszeiten erkennt man einen weiteren Peak bei etwa 0.15 V. Er tritt bei allen Oxidbildungspotentialen auf, ist aber wegen der mit ihm verbundenen geringen Ladungsmenge von etwa 0.1 $mCcm^{-2}$ nur für die kurzen Zeiten sichtbar.
Abbildung 4.1.2b zeigt die Reduktionsspektren für E_t = 1.1 V, einem Potential in der abfallenden Flanke des anodischen Peaks AII. Die Aufspaltung in zwei Reduktionspeaks findet nach 10 ms drei Zeitzehnerpotenzen früher als bei pH 9 statt. Zum Zeitpunkt der Aufspaltung ist die Oxidschicht um 30 % dünner als bei pH 9, der vorher fließende anodische Strom ist um drei Größenordnungen größer. Der Cu(I)-Reduktionspeak I verschiebt sich mit zunehmendem t_t und Q kontinuierlich von 0.4 V nach 0.05 V für t_t = 100 s. Der Cu(II)-Reduktionspeak II bewegt sich zunächst geringfügig zu

höheren Potentialen. Beim Übergang von 1 auf 10 s erfolgt eine sprunghafte Verschiebung um 150 mV zu tieferen Potentialen. Hier findet also eine Umstrukturierung der Oxidschicht statt, die zu einem stabileren, erst bei höheren Überspannungen reduzierbaren Oxid führt.

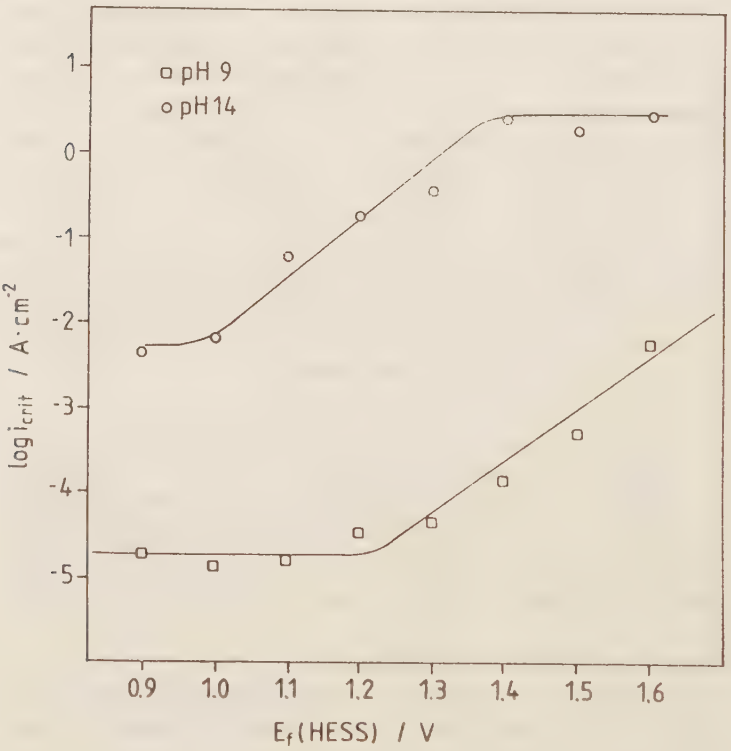


Abb. 4.1.3:

Anodische Gesamtstromdichten vor der Oxidseparation i_{crit} (angezeigt durch die Peakaufspaltung im Reduktionsspektrum) in Abhängigkeit von E_f für pH 9 und pH 14.

Die deutliche kathodische Verschiebung des Reduktionspeaks II wird auch bei hohen Potentialen (Abb. 4.1.2c) für das gleiche Zeitfenster beobachtet. Die Peakaufspaltung erfolgt schon nach 0.3 ms.

Wie bei pH 9 hängt das Auftreten einer Peakaufspaltung im Reduktionsspektrum sowohl von der Unterschreitung einer bestimmten anodischen Stromdichte als auch von der Zeit ab, die das Oxid unterhalb dieser Stromdichte altern kann. Abb. 4.1.3 zeigt die Potentialabhängigkeit dieser kritischen Stromdichte, die bei einem konstanten Oxidbildungspotential vor dem ersten aufgespaltenen Reduktionsspektrum fließt. Zwischen - 1.0 und - 1.4 V ist sie linear vom Elektrodenpotential abhängig, der b-Faktor beträgt 145 mV und stimmt praktisch mit dem für pH 9 überein. Dort beginnt der lineare Anstieg erst bei 1.2 V, die Ströme sind um fast 3 Zehnerpotenzen kleiner.

4.1.3 Ladungsmengen

Die Messungen bei pH 14 unterschieden sich von denen bei den übrigen pH-Werten dadurch, daß sowohl die anodischen Stromtransienten als auch die Reduktionsladungen deutlich schlechter reproduzierbar waren.
Die Gesamtreduktionsladung $Q_{ox,t}$ ist in Abb. 4.1.4a in Abhängigkeit von der Oxidbildungszeit dargestellt. Verglichen mit pH 9 ergeben sich einige Unregelmäßigkeiten, die mit einem einfachen Hochfeldmechanismus nicht in Einklang zu bringen sind.
Für niedrige Bildungspotentiale läßt sich die Zeitabhängigkeit in zwei Bereiche einteilen. Bis etwa 1 s erfolgt nur eine geringe Zunahme der Reduktionsladung mit t_f, die Schichtdicke bleibt im Monolagenbereich. Für längere Zeiten nimmt $Q_{ox,t}$ annähernd linear mit lg t_f zu. Bei einem Potential von 1 V werden im potentiodynamischen Experiment hohe Stromdichten gefunden. Bis 0.1 s nimmt hier $Q_{ox,t}$ linear mit lg t_f zu. Der dann erfolgende starke Anstieg

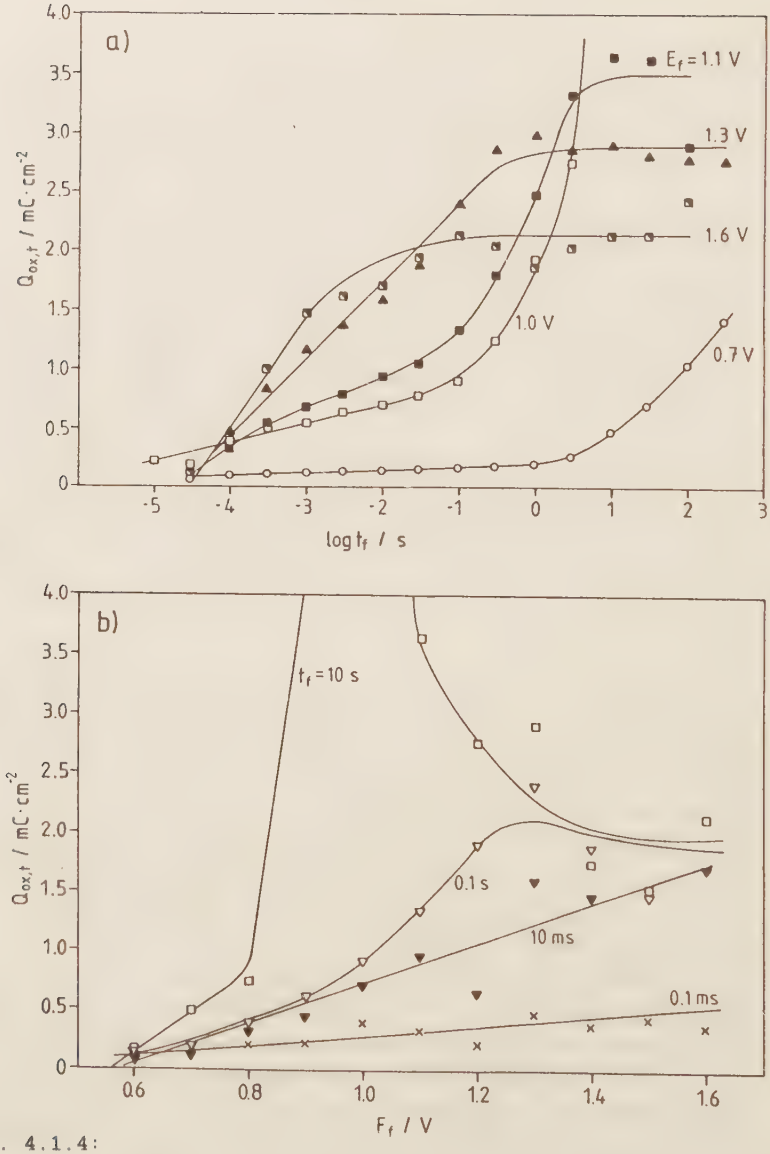


Abb. 4.1.4:

Gesamtoxidreduktionsladung $Q_{ox,t}$ dargestellt
a) als Funktion von lg t_f für verschiedene Oxidbildungspotentiale
b) als Funktion von E_f für verschiedene Oxidbildungszeiten

führt zu größeren Reduktionsladungen als bei höheren Potentialen. Bei 1.3 V erfolgt die lineare Zunahme im gleichen Zeitfenster, aufgrund des höheren Elektrodenpotentials ist die Steigung größer. Ab 1 s nimmt die Schichtdicke nicht mehr zu, was auf Veränderungen in der Oxidschicht hindeutet. Bei 1.6 V wächst damit verglichen die Schicht in der ersten ms stärker, die ab 100 ms erreichte konstante Reduktionsladung ist deutlich kleiner als für 1.1 V.
Die Potentialabhängigkeit der Reduktionsladung, dargestellt in Abb. 4.1.4b, läßt sich ebenfalls in mehrere Zeitbereiche einteilen. Für t_f = 0.1 ms nimmt $Q_{ox,t}$ über den ganzen Potentialbereich nur wenig zu. Zwischen 1 und 10 ms steigt die Reduktionsladung im gesamten Potentialbereich entsprechend Gleichung (3.3.3) linear mit E_f an. Für längere Zeiten ähnelt die Potentialabhängigkeit von $Q_{ox,t}$ immer mehr dem Aussehen der potentiodynamischen Stromspannungskurve: Bei 100 ms erfolgt die Zunahme von $Q_{ox,t}$ nicht mehr linear mit E_f, ab 1.3 V nimmt die Reduktionsladung nicht mehr zu. Bei längeren Zeiten setzt eine starke Zunahme von $Q_{ox,t}$ bei tieferen Potentialen ein. Zwischen 1.2 und 1.6 V nimmt $Q_{ox,t}$ für längere Zeiten auf die Werte für kürzere Zeiten ab.

Verglichen mit der Gesamtreduktionsladung zeigt die Potentialabhängigkeit der anodischen Ladung (Abb. 4.1.5a) einen ähnlichen Verlauf, lediglich die beobachteten Ladungsmengen sind in Abb. 4.1.5a größer. Dies ist auf den Ladungsanteil der löslichen Korrosionsprodukte zurückzuführen. Bei der Darstellung von Q_+ in Abhängigkeit von lg t_f (Abb. 4.1.5b) fehlen die Zeitbereiche, in denen die Ladungsmenge konstant ist. Für alle Potentiale nimmt Q_+ für längere Zeiten stark zu, weil dann der Korrosionsstrom gegenüber dem Schichtbildungsstrom stark ansteigt (s. u.).

Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangt man, wenn man wie in Abb. 4.1.6 die Gesamtreduktionsladung in Abhängigkeit von der anodischen Ladung aufträgt. Wie schon in Kap. 3.3

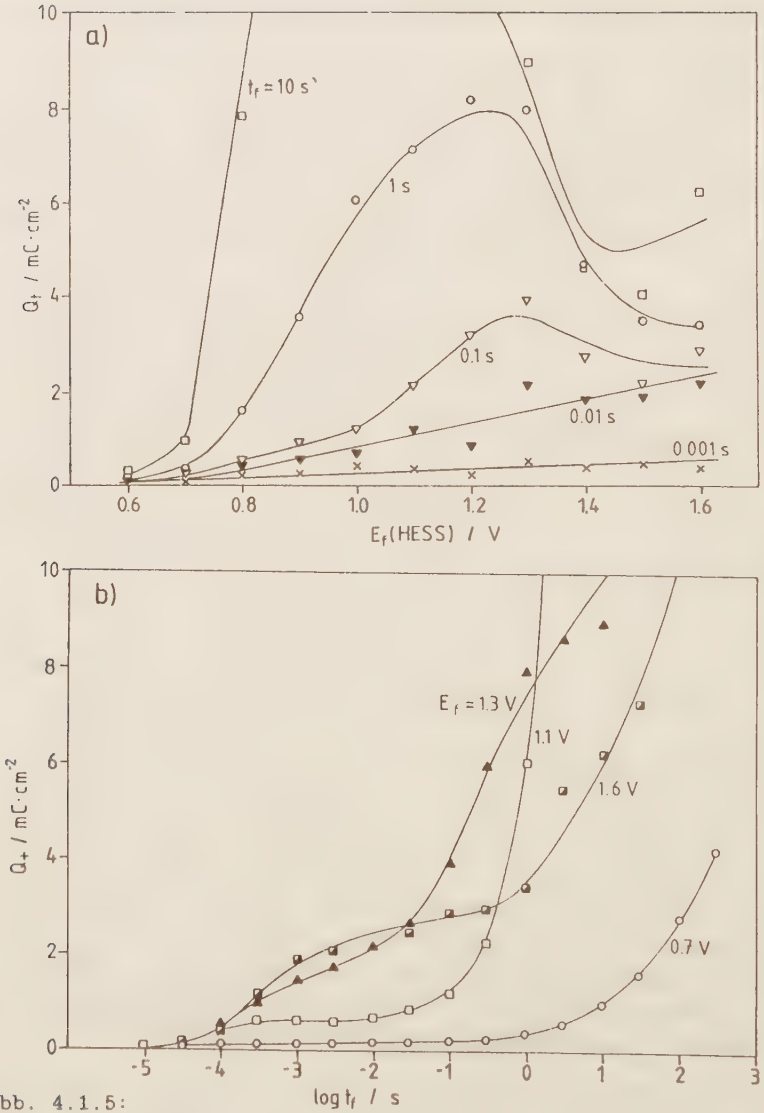


Abb. 4.1.5:

Anodische Gesamtladung Q_+ dargestellt
a) als Funktion von E_f für verschiedene Oxidbildungszeiten
b) als Funktion von lg t_f für verschiedene Oxidbildungspotentiale

diskutiert, sollte sie im untersuchten Potentialbereich nur aus Schichtbildung und Korrosion bestehen. Kleine Ladungsmengen entsprechen kurzen Oxidbildungszeiten. Mit steigendem Elektrodenpotential nimmt der Ladungsbereich, in dem

$$Q_{ox,t} \simeq Q_+$$

entspricht, bis auf 2 bis 2.5 $mCcm^{-2}$ zu. Die gestrichelte Gerade hat eine Steigung von 1. Zu höheren anodischen Ladungen schließt sich daran ein Bereich mit vernachlässigbarem Oxidwachstum und beinahe 100 %iger Korrosion an. Bei 1.1 V kommt das Oxidwachstum auch bei hohem Korrosionsanteil nicht zum Stillstand. Das führt zu Schnittpunkten mit den Kurven für höhere Potentiale bei größerem Q_+.

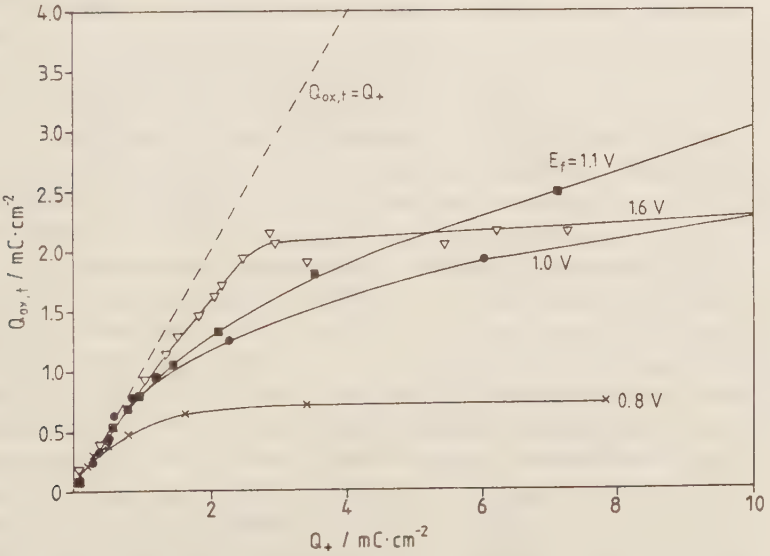


Abb. 4.1.6:

Gesamtoxidreduktionsladung $Q_{ox,t}$ in Abhängigkeit von der anodischen Gesamtladung Q_+ für verschiedene Oxidbildungspotentiale.

Die Abbildung 4.1.7 zeigt die Zeitabhängigkeit der verschiedenen Oxidreduktionsladungen

$$Q(CuO,Cu(OH)_2) = 2\,Q_{II}$$

$$Q(Cu_2O) = Q_I - Q_{II}$$

$$Q(CuO_x) = Q_x$$

sowie Q_+, die Korrosionsladung Q_{corr} und $Q_{ox,t}$ für ein mittleres Elektrodenpotential, bei dem recht hohe anodische Ströme über dem gesamten untersuchten Zeitbereich fließen (1.0 V, Abb. 4.1.7a) und für ein hohes Potential, bei dem die Oxidschicht nach der Stromspannungskurve passivierende Eigenschaften hat (1.3 V, Abb. 4.1.7b). Die Schreibweise $CuO,Cu(OH)_2$ soll einen bei stärker alkalischen Lösungen möglichen vermehrten Einbau von OH^--Ionen in die Oxidschicht andeuten. Dies kann oberflächenanlytisch (Kap. 4.3) nachgewiesen werden. In der Literatur wird auch die Bildung einer reinen Hydroxidschicht diskutiert.

Bei E_t = 1.0 V beginnt die Korrosion bei etwa 100 ms, kurz nach der Separation der Reduktionspeaks. Schon nach 1 s erreicht der Korrosionsanteil etwa 70 % der Gesamtladung und steigt für längere Zeiten weiter an. Bei beiden Potentialen wird die Bildung zweier getrennter Oxidphasen angedeutet durch 2 Reduktionspeaks für Gesamtreduktionsladungen $Q_{ox,t} > 1\ mCcm^{-2}$ beobachtet. Nach der Peakseparation wird die stärkere Zunahme von $Q_{ox,t}$ bei E_t = 1.0 V in erster Linie durch das Wachstum der Cu_2O-Schicht verursacht, der Cu(II)-Anteil ist klein (ca. 1 Monolage) und bleibt konstant. Der starke Anstieg der Reduktionsladung für t_t = 10 s wird durch einen zusätzlichen Reduktionspeak verursacht. Das Maximum dieses Peaks liegt bei tieferen Potentialen als der der Cu(I) Reduktion. Möglicherweise handelt es sich um die Reduktion von ausgefällten Korrosionsprodukten. Der Peak wird nur bei $0.9\ V \leq E_t \leq 1.0\ V$ für $t_t \geq 10$ s beobachtet.

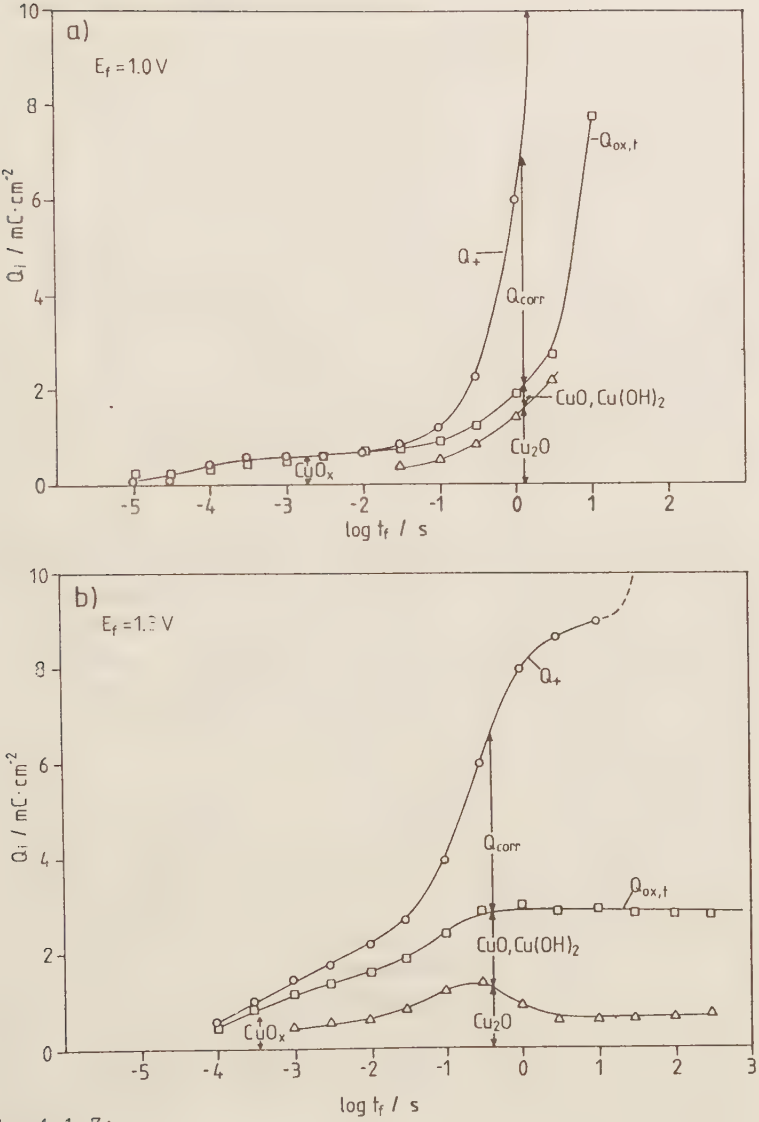


Abb. 4.1.7:

Aufteilung der anodischen Gesamtladung
$Q_+ = Q_{corr} + Q(Cu_2O) + Q(CuO, Cu(OH)_2)$
in Abhängigkeit von lg t_f für
a) Ef = 1.0 V
b) Ef = 1.3 V

Bei E_f = 1.3 V in Abb. 4.1.7b sind die Verhältnisse deutlich anders. Zwischen 1 und 300 ms nehmen $Q(Cu_2O)$ auf 1.3 $mCcm^{-2}$ und $Q(CuO,Cu(OH)_2)$ auf 1.6 $mCcm^{-2}$ mit lg t_f zu. Beim Übergang zu t_f = 1s treten folgende Veränderungen auf: Der Cu(II)-Reduktionspeak II verschiebt sich um 150 mV zu tieferen Potentialen, die Gesamtreduktionsladung bleibt konstant und die Cu_2O-Ladungsmenge nimmt ab. Nach 3 s ist für Cu_2O ein zeitlich konstanter Wert von etwa 0.55 $mCcm^{-2}$ erreicht. Dieser Abnahme um 0.75 $mCcm^{-2}$ entspricht das verglichen mit den kürzeren Zeiten steilere Anwachsen der Cu(II)-Reduktionsladung auf 2.3 $mCcm^{-2}$. Mit dieser Umstrukturierung der Oxidschicht nimmt der anodische Strom um mehr als zwei Größenordnungen bei konstanter Schichtdicke ab. Der hier beschriebene Effekt des Cu(II)-Wachstums auf Kosten von Cu_2O wird für alle Oxidbildungspotentiale $\geq$ 1.1 V beobachtet. Wenn man eine Umwandlung von Cu_2O in CuO annimmt, bleibt die Schichtdicke nahezu konstant, da, vereinfacht dargestellt, im wesentlichen nur zusätzliche Sauerstoffionen ins Cu_2O eingebaut werden. Eine Korrosionsladung, die in erster Linie durch Cu(II)-Korrosion hervorgerufen wird (Kap. 4.2), kann ab 0.3 ms nachgewiesen werden. Nach 300 ms ist sie in der Größenordnung von $Q_{ox,t}$ und steigt für längere Zeiten auf ein Mehrfaches der Gesamtreduktionsladung an.

Abb. 4.1.8 zeigt die Abhängigkeit der verschiedenen Ladungen vom Bildungspotential für eine Oxidbildungszeit von 3 s. Die Potentialabhängigkeit von Q_+ entspricht in ihrem Aussehen der Stromspannungskurve in Abb. 4.1.1. Unterhalb von 0.9 V liegt CuO_x vor, das sich teilweise in Cu_2O umwandelt. Ab 1.0 bzw. 1.1 V nehmen die Ladungsmengen ab. Bei 1.4 und 1.5 V ergibt die Differenz der Ladungsmengen von Peak I und II für 3 s $\leq t_f \leq$ 100 s kleine negative Differenzen, die wahrscheinlich durch die in diesem Bereich stark unterschiedlichen Halbwertsbreiten der Reduktionspeaks verursacht werden.

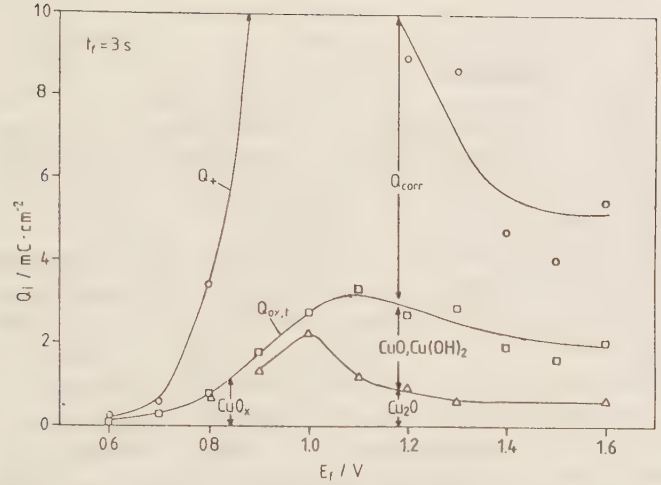


Abb. 4.1.8:

Aufteilung der anodischen Gesamtladung
$Q_+ = Q_{corr} + Q(Cu_2O) + Q(CuO,Cu(OH)_2)$
in Abhängigkeit von E_f für t_f = 3s.

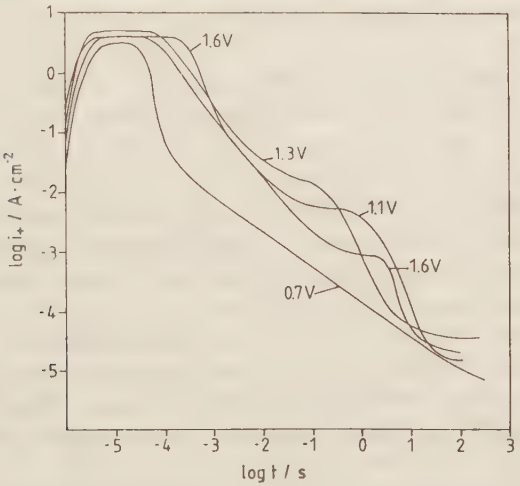


Abb. 4.1.9:

Doppelt logarithmische Auftragung der anodischen Gesamtstromdichte i_+ über t_f für verschiedene E_f.

4.1.4 Die Stromdichten

Die Oxidbildungstransienten der Abbildung 4.1.9 zeigen die zeitliche Abhängigkeit der anodischen Stromdichte für Bildungspotentiale von 0.7 V, 1.1 V, 1.3 V und 1.6 V in doppelt logarithmischer Auftragung.
Bei niedrigen Potentialen entspricht der experimentelle Verlauf mit einer Anstiegszeit von wenigen µs, der Vollaussteuerung des Potentiostaten bis 30 µs und dem anschließenden Abfall der Stromdichte qualitativ den Beobachtungen bei pH 9. In den ersten 30 µs dürfte sich etwa eine Monolage Oxid (0.2 $mCcm^{-2}$) gebildet haben. Bis 0.1 ms nimmt i_+ um 2 Zehnerpotenzen ab. Daran schließt sich ein Bereich eines linearen Zusammenhanges zwischen lg i_+ und lg t an. Die Steigung beträgt -0.7.
Für höhere Potentiale ähneln die Kurven bis 0.1 s zunehmend der für 1.1 V. Bei längeren Zeiten wird dann teilweise ein Wiederanstieg von i_+ beobachtet. Die Verhältnisse werden anhand einer linearen Auftragung (Abb. 4.1.11) gesondert diskutiert.
Mit steigendem Elektrodenpotential dehnt sich der Zeitbereich des anodischen Maximalstromes aus. Bei 1.1 V fällt lg i_+ von 50 µs an bis ca. 20 ms mit einer Steigung von -1 um 3 Zehnerpotenzen mit lg t ab. Bis ca. 1 s fließt nun ein nahezu zeitunabhängiger Strom von 5 $mAcm^{-2}$, der im wesentlichen (Abb. 4.1.10b) durch Korrosion verursacht wird. Ab 1 s nimmt der anodische Strom dann stark innerhalb einer Zeitzehnerpotenz auf einige μAcm^{-2} ab. In diesem Zeitbereich werden auch die Verschiebung des Reduktionspeaks II und der Beginn der Dünnung der Cu_2O – Schicht beobachtet. Die Stromwerte für die längsten Zeiten liegen fast wieder auf der Extrapolation des linearen Teils des lg i/lg t - Transienten.
Die Transienten bei 1.3 V und bei 1.6 V ähneln dem für 1.1 V. Auch der zeitunabhängige Strom tritt etwa im gleichen Zeitfenster auf. Bei 1.6 V ist i_+ trotz des höheren Potentials etwa eine Größenordnung kleiner, was

möglicherweise auf eine bessere Schutzwirkung der bei höherem Potential gebildeten Schicht hindeutet. Verglichen mit pH 9 und dem dort beobachteten linearen Zusammenhang zwischen lg i und lg t kann die durch bessere Löslichkeit der Cu(II)-Oxoverbindungen bei pH 14 /6/ ermöglichte höhere Korrosionsrate zu den Veränderungen in der lg i_+ / lg t - Darstellung führen:
Die Summe der Konzentrationen an löslichen Cu(II)-Korrosionsprodukten beträgt über $Cu(OH)_2$ $3.16 * 10^{-3}$ und über CuO $1.26 * 10^{-3}$ Mol/l /6/. Der Diffusionsgrenzstrom $i_{diff}(Cu(II))$ berechnet sich nach:

$$i_{diff}(Cu(II)) = z \cdot F \cdot D_{CuII} \cdot (c_s - c_o)/d_{diff} \qquad (4.1.1)$$

D_{CuII} : (mittlerer) Diffusionskoeffizient
c_s : Konzentration an der Oberfläche
c_o : Bulkkonzentration ≈ 0
d_{diff} : Diffusionsschichtdicke

Wenn man aufgrund der N_2-Gasblasenrührung eine konstante Diffusionsschichtdicke von $5 * 10^{-3}$ cm annimmt, die Cu(II)-Konzentration im Elektrolyten außerhalb der Diffusionsschicht vernachlässigt und den mittleren Diffusionskoeffizienten der Cu(II)-Spezies zu 10^{-5} cm^2/s abschätzt, ergibt sich rechnerisch ein maximaler Korrosionsstrom von 1.2 $mAcm^{-2}$, der vom experimentellen Gesamtstrom eher übertroffen wird (Abb. 4.1.9 und 4.1.11). Ursache dafür könnte eine Übersättigung aufgrund fehlender Keimbildung in der Nähe der Oberfläche sein.

Der Einfluß von i_{corr} auf i_+ ist deutlich zu erkennen, wenn man wie in Abb. 4.1.10 die Auftrennung der anodischen Gesamtstromdichte in Korrosion und Schichtbildung betrachtet. Bei E_f = 1.1 V (Abb. 4.1.10a) ist i_{corr} zunächst bis 1 ms deutlich kleiner als i_+. Bei 10 ms sind der Korrosions- und der Oxidbildungsstrom etwa gleich groß. Der

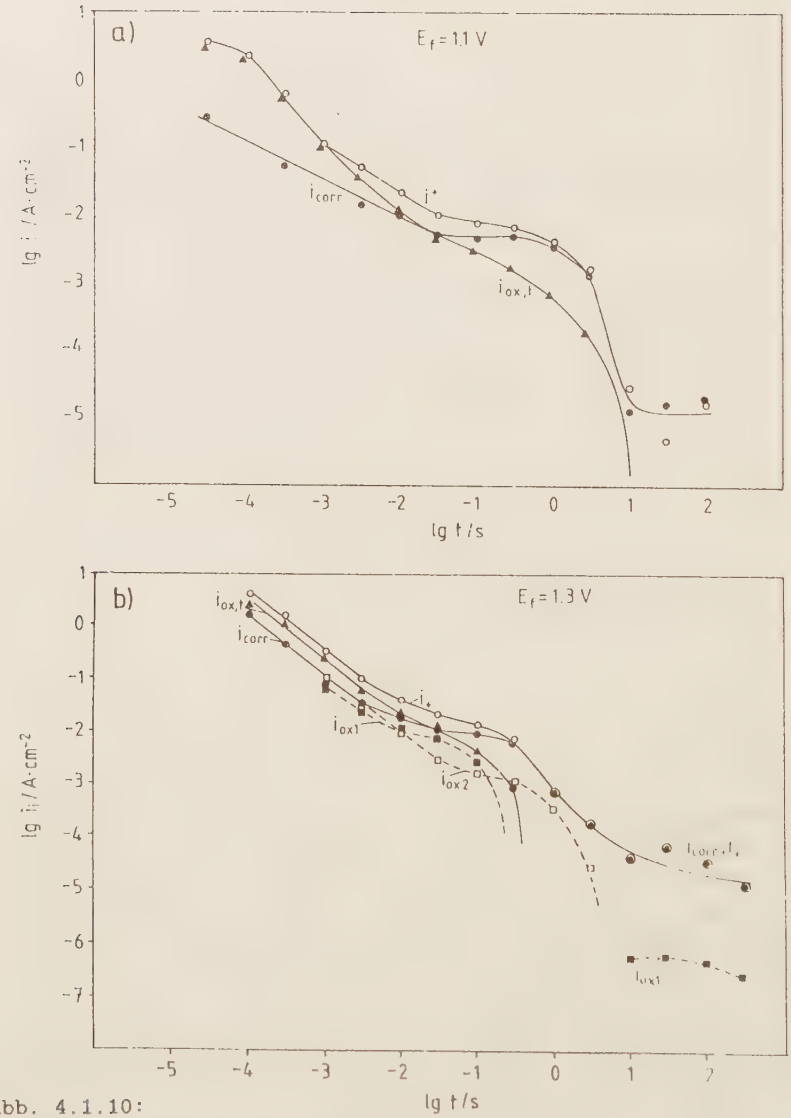


Abb. 4.1.10:

Doppelt logarithmische Auftragung der anodischen Gesamtstromdichte i_+ und der Teilstromdichten i_{corr} und $i_{ox,t}$ als Funktion von t_f für
a) E_f = 1.1 V.
b) E_f = 1.3 V. Zusätzlich sind die Oxidbildungsstromdichten für Cu_2O (i_{ox1}) und für $CuO, Cu(OH)_2$ (i_{ox2}) eingezeichnet.

nahezu zeitunabhängige Wert von i_+ bei längeren Zeiten wird in erster Linie durch Korrosion verursacht. Das gilt auch für die ab 10 s fließenden geringen Ströme.
Bei E_f = 1.3 V (4.1.10b) beobachtet man wie bei 1.1 V, daß auch der Gesamtoxidbildungsstrom $i_{ox,t}$ ab 10 ms schwächer als mit der Steigung -1 abnimmt. Abb. 4.1.10b enthält zusätzlich die Oxidbildungsstromdichten für Cu_2O (i_{ox1}) und für $CuO,Cu(OH)_2$ (i_{ox2}). Bis 10 ms sind i_{ox1} und i_{ox2} in einer vergleichbaren Größenordnung, bis 0.1 s sinkt dann i_{ox1} deutlich schwächer ab als i_{ox2}. Bei längeren Zeiten wird dann praktisch nur noch $CuO,Cu(OH)_2$ gebildet. Aufgrund der Umwandlung von Cu_2O in $CuO,Cu(OH)_2$ bei konstantem $Q_{ox,t}$ nimmt $i_{ox,t}$ früher als i_{ox2} auf 0 ab.

Schon andere Autoren beobachteten, daß bei potentiostatischen Experimenten im Potentialbereich oberhalb 0.8 bis 1 V /71,72,75/ oder durch Benutzung von Doppelpulsen bei niedrigeren Potentialen /35,40/ nach einigen Sekunden bis Minuten eine Zunahme des anodischen Stroms bzw. eine Peakbildung im Transienten stattfindet. Ähnliche Effekte werden in Elektrolyten beschrieben, die Natriumsulfid /100/ oder Kaliumthiocyanat /101/ enthalten. Der Peak bildet sich am deutlichsten in einer ruhenden Lösung aus, an einer rotierenden Scheibenelektrode wird nur ein schwacher Anstieg beobachtet /71/. Während des Absinkens des Stroms mit der Zeit soll eine poröse Oxidschicht nach einem Festkörpermechanismus wachsen. Der Anstieg des Peaks wird durch Wachstum von $Cu(OH)_2$ aus der Lösung nach erfolgter Keimbildung erklärt. Wenn die Oberfläche durch das Zusammenwachsen großer Kristalle zunehmend blockiert wird, nimmt der Strom wieder ab.
Der Vergleich der Zeitabhängigkeiten von i_+, $i_{ox,t}$ und i_{corr} in Abb. 4.1.11 zeigt nun, daß unter den in Kap. 2 beschriebenen experimentellen Bedingungen die Verdopplung von i_+ zwischen 1 und 3 s nicht auf verstärktes Oxidwachstum zurückzuführen ist. Der Stromanstieg findet nach erfolgter

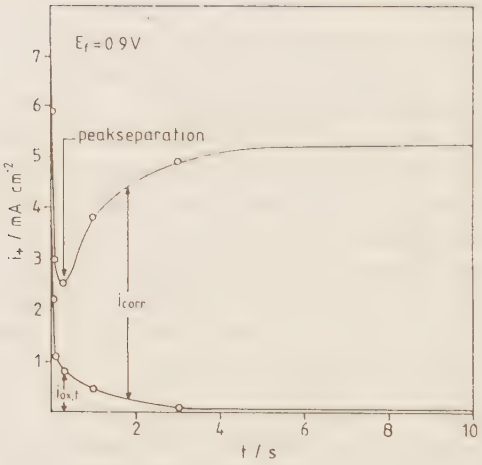


Abb. 4.1.11:

Lineare Auftragung von i+ = icorr + iox,t als Funktion von t für Ef = 0.9 V.

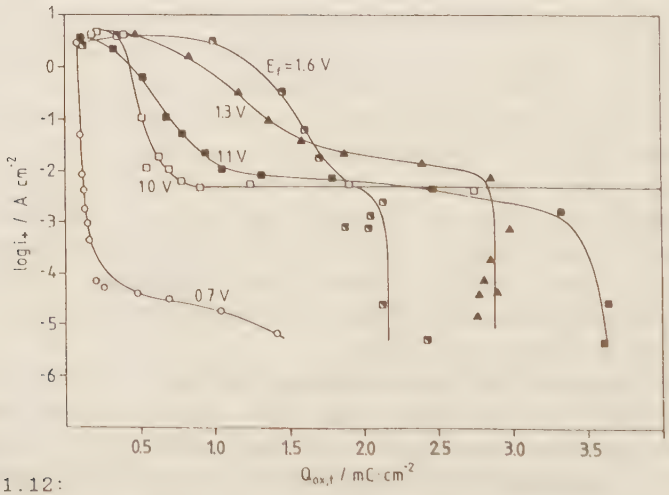


Abb. 4.1.12:

Abhängigkeit von lg i+ von der Gesamtreduktionsladung Qox,t für verschiedene Oxidbildungspotentiale.

Peakseparation im Reduktionsspektrum statt und sollte in erster Linie durch Cu(II)-Korrosion verursacht sein.

Für ein Oxid, das nach einem Hochfeldmechanismus wächst, sollte für eine konstante Potentialdifferenz lg i_+ linear von 1/d abhängen (Gl. (3.3.2)). Abb. 4.1.12 zeigt in einer linearen Auftragung die Abhängigkeit von lg i_+ von der Gesamtreduktionsladung. Für die kurzen Zeiten entsprechenden kleinen Reduktionsladungen wird ein hyperbelähnlicher Verlauf wegen der dann vorliegenden Proportionalität zwischen lg i_+ und $1/Q_{ox,t}$ beobachtet, für tiefe Potentiale gilt dies für den gesamten Schichtdickenbereich. Dieses Verhalten entspricht der linearen Zunahme von Q mit E_f für kurze Zeiten (Abb. 4.1.4b). Ab 1.5 $mCcm^{-2}$ wird der anodische Strom für höhere Potentiale mit einem Wert von etwa 5 bis 10 $mAcm^{-2}$ schichtdickenunabhängig.
Für E_f > 1.1 V, dem Bereich geringer Ströme in der Stromspannungskurve, wird dann im Sekundenbereich der starke Abfall von i_+ bei praktisch konstanter Schichtdicke beobachtet. Tendenziell erfolgt dieser Abfall mit steigendem Potential bei geringerer Gesamtreduktionsladung und geringerer anodischer Ladung.

Die Abhängigkeit von lg $i_{ox,t}$ von lg i_{corr} (Abb. 4.1.13) zeigt für hohe Stromdichten ein ähnliches Verhalten wie bei pH 9. Die Steigung beträgt ungefähr 1. Für tiefe Potentiale setzt sich dieser Verlauf zu kleinen Stromdichten hin fort, bei höheren Potentialen ist bei etwa 1 $mAcm^{-2}$ ein Abknicken zu beobachten. Der Korrosionsstrom nimmt weniger ab als der Schichtbildungsstrom, der Korrosionsdurchtrittsfaktor sollte also nach Gl. (3.3.9) ansteigen. Die Abnahme des Korrosionsstroms für Potentiale E_f > 1.1 V kommt in dieser Darstellung nicht deutlich zum Ausdruck, da unter diesen Bedingungen die Reduktionsladung nicht mehr zunimmt.

Abb. 4.1.14 zeigt die Potentialabhängigkeit der Korrosionsstromdichte für konstante Reduktionsladungen. Für dünne Schichten ist i_{corr} wie bei pH 9 stark vom

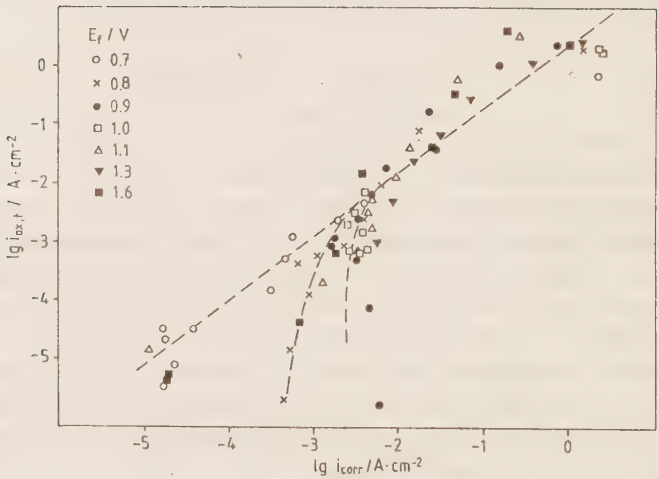


Abb. 4.1.13:

Gesamtoxidbildungsstromdichte $i_{ox,t}$ in Abhängigkeit von der Korrosionsstromdichte i_{corr} für verschiedene Ef in einer doppelt logarithmischen Darstellung.

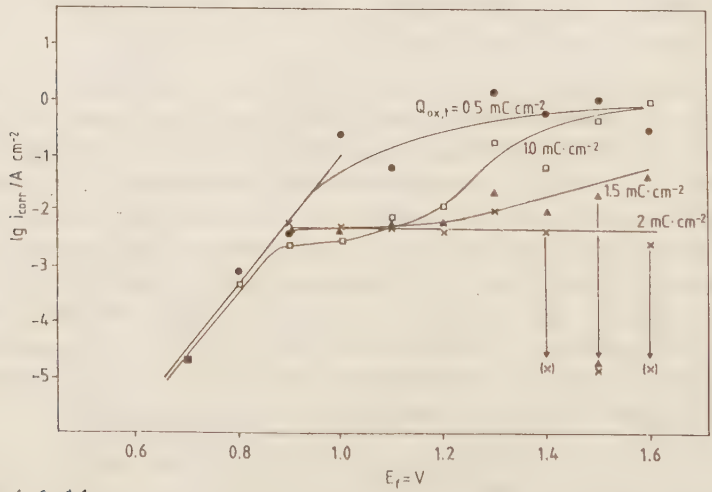


Abb. 4.1.14:

Tafelauftragung der Korrosionsstromdichte i_{corr} für verschiedene Gesamtoxidreduktionsladungen $Q_{ox,t}$.

Elektrodenpotential abhängig und steigt bis 1.0 V auf 0.1 Acm-2 an. Mit zunehmender Schichtdicke erfolgt ein Übergang zu einem von 0.9 V bis 1.6 V potentialunabhängigen Korrosionsstrom von 5 bis 10 mAcm^{-2}. Für eine Reduktionsladung von 2 mCcm^{-2} führt die in Abb. 4.1.12 dargestellte Abnahme des Stroms bei konstantem $Q_{ox,t}$ in dieser Abbildung zu einem Bereich für den Korrosionsstrom, der durch die Pfeile und die zusätzlichen Punkte angedeutet ist. Dort sinkt der Korrosionsstrom schlagartig von 5 mAcm^{-2} auf 10 µAcm^{-2} ab.

4.1.5 Die Elektrodenkapazität

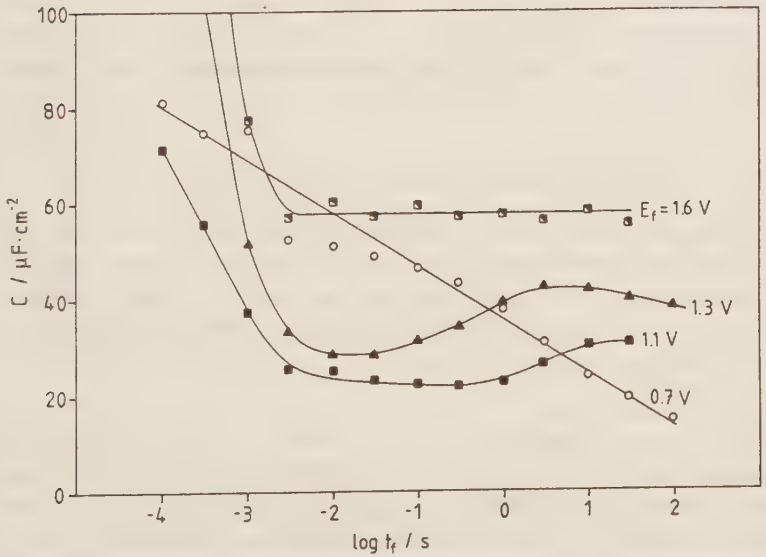


Abb. 4.1.15:

Elektrodenkapazität C während der potentiostatischen Oxidbildung als Funktion von lg t_f für verschiedene E_f.

Für E_F = 0.7 V (Abb. 4.1.15) findet man die nach Gleichung (3.3.11) erwartete Linearität zwischen C und lg t. Der Verlauf für höhere Potentiale mit dem Anstieg bei längeren Zeiten stimmt ebenfalls qualitativ mit den Ergebnissen bei pH 9 überein, nur sind die Zahlenwerte bei pH 14 größer. Für 1.6 V dürfte der beobachtete zeitunabhängige Wert von 60 μFcm^{-2} wohl der Helmholtzkapazität der Phasengrenze Oxid Elektrolyt entsprechen.
Eine Auftragung der Kapazitätsdaten entsprechend der Kondensatorgleichung zeigt ebenfalls eine qualitative Übereinstimmung mit der Abb. 3.3.14. Für jedes Bildungspotential erhält man einen eigenen Kurvenzug. 1/C nimmt für dünne Schichten linear mit Q zu. Aufgrund der frühen Peakseparation liegt aber bei pH 14 in diesem linearen Bereich schon eine Duplexschicht vor. Für dickere Schichten wird 1/C wieder schichtdickenunabhängig bzw. nimmt mit steigendem Q auf den Wert für die Helmholtzkapazität ab.

4.1.6 Ein Oxidwachstumsmodell für Kupfer bei pH 14

Aus den Meßergebnissen ergibt sich ein Modell, in dem es je nach Oxidbildungspotential bis zu vier Bereiche gibt, die in nahezu konstanten Zeitintervallen auftreten. Es soll deshalb zunächst für ein Potential von 1.3 V, bei dem alle Bereiche auftreten, vorgestellt werden.

1. Hochfeldbereich
Bis ca. 3 ms (Zeitbereich A in Abb. 4.1.16a) folgt das Oxidwachstum einem Hochfeldmechanismus. Die Transportgeschwindigkeit durch den Oxidfilm wird, wie von Cabrera und Mott /95/ und von Vetter für das Eisen /102/ vorgeschlagen, durch ein starkes elektrisches Feld bestimmt. Dabei bildet sich das eher amorphe Oxid CuOx. In einer doppelt logarithmischen Darstellung (vergl. Abb. 4.1.9) nimmt lg i_+ etwa linear mit lg t mit einer Steigung von ungefähr -1 ab. Dies gilt annähernd auch für den

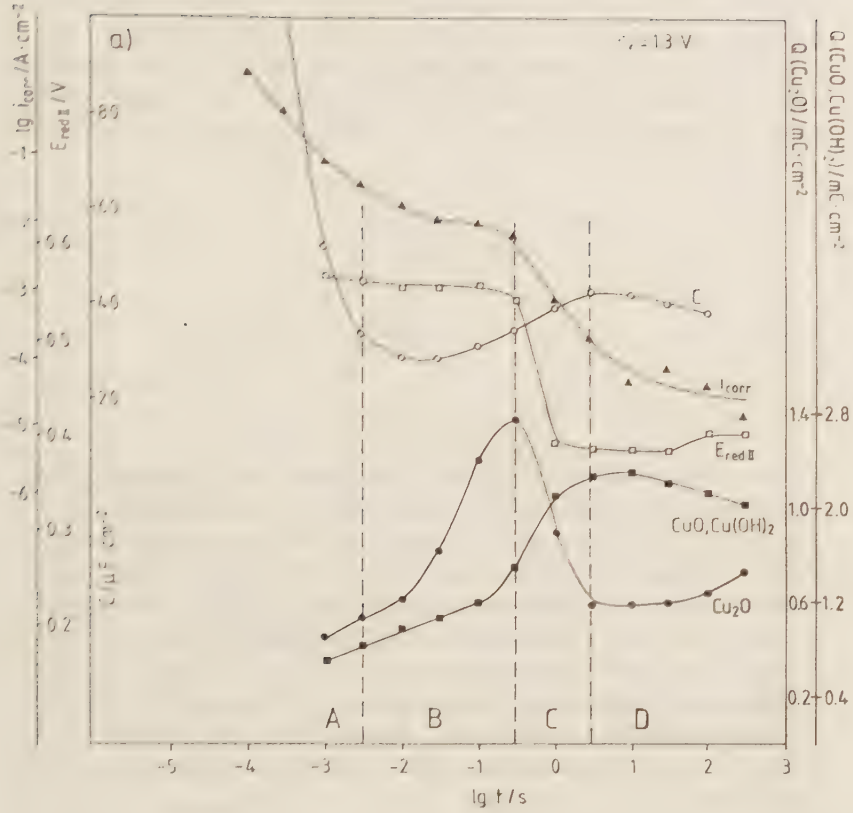
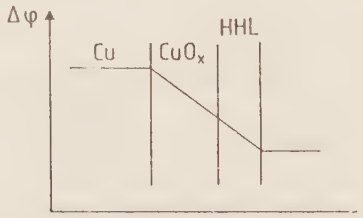


Abb. 4.1.16a:

Zeitabhängigkeit von C, i_{corr}, dem Reduktionspotential $E_{red\,II}$ von Peak II und den Reduktionsladungen von Cu_2O und $CuO,Cu(OH)_2$ bei E_r = 1.3 V.

Oxidbildungsstrom und den Korrosionsstrom (Abb. 4.1.10b, 4.1.16a), die Feldstärken in der Oxid- und der Helmholtzschicht sind einander proportional /98/. Die mit der Zeit und der Oxidmenge (vergl. Abb. 4.1.7b) abfallende Elektrodenkapazität entspricht einem dielektrischen Verhalten der Oxidschicht. Die Reduktionsladung nimmt auf 1.3 mCcm^{-2} zu.

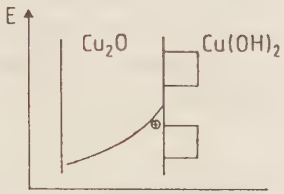


Ein kaum zeitabhängiger Anteil der durch die Doppelschicht tretenden Cu(II)-Ionen (ca. 60%, Abb. 4.1.7b) schlägt sich auf der Oberfläche nieder (Auflösungsausfällungsmechanismus). Da lg i_{corr} bis 30 ms etwa linear mit lg t abnimmt, nimmt die Reduktionsladung für $Cu(OH)_2$ linear mit lg t zu (s.u.). Das Wachstum erfolgt an Keimen, die bei diesen geringen Ladungsmengen die Oberfläche noch inselförmig bedecken sollten. Dieser Effekt setzt sich bis 30 ms im nächsten Zeitbereich fort, bis 100 ms ergibt sich eine mittlere Schichtdicke von 1.7 nm für $Cu(OH)_2$ bzw. 0.7 nm für CuO.

2. Halbleiterbereich

Bei 3 ms sinkt der Strom durch das Oxid unter eine kritische Grenze. Die Ladungsträgerkonzentration im Oxid fällt, die Struktur wird, auch durch das zunehmende Alter der Schicht, regelmäßiger, was den Veränderungen in den Reduktionsspektren entspricht. Die Ausbildung einer Anreicherungsrandschicht führt zu einem Potentialabfall in dieser Schicht, der von t_s und E_s praktisch unabhängig ist. Damit wird auch der Potentialabfall in der Helmholtzschicht konstant. Die

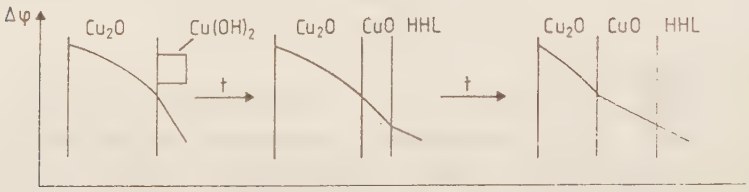
Ursache für den begrenzten Potentialabfall im Oxid Cu_2O ist die Ausbildung einer Inversionsschicht, die im durch Cu-3d Terme gebildeten Valenzband /17,18/ zu einer Lochanreicherung führt. Diese Löcher können auch eventuell Keime für eine später direkt gebildete CuO-Schicht sein.



Daraus folgt:
Die Stromdichten nehmen mit lg t weniger stark als im 1. Bereich ab, da die bestimmenden Feldstärken im Oxid und in der Helmholtzschicht kaum zeitabhängig sind (Abb. 4.1.9, 4.1.10b). Ab 30 ms ist der Korrosionsstrom größer als der Oxidbildungsstrom und liegt zwischen 30 und 300 ms wenig zeitabhängig bei einem Wert von etwa 10 $mAcm^{-2}$. Der berechnete Diffusionsgrenzstrom und damit die Löslichkeit der Cu(II)-Korrosionsprodukte in Kontakt mit einer $Cu(OH)_2$-Schicht ist etwa eine Zehnerpotenz kleiner.
Die geringe Abnahme des Oxidbildungsstroms führt in erster Linie zu einem fast unvermindertem Cu_2O-Wachstum (Abb. 4.1.16a, 4.1.7b).
Das Oxid verhält sich nicht mehr wie ein einfaches Dielektrikum. Dementsprechend nimmt die Elektrodenkapazität nur bis 10 ms ab (Abb. 4.1.16a) und steigt für längere Zeiten und größere Reduktionsladungen wieder an.

3. Inselbereich
Zwischen 0.3 und 3 s wachsen die $Cu(OH)_2$-Inseln zusammen. Damit entfallen alle Reaktionen an der Grenzschicht Cu_2O/ Elektrolyt. Der Nachtransport von Sauerstoffionen zum Cu_2O ist erschwert. Im Hydroxid baut sich ein Feld auf, das Sauerstoffionen zur Oxidoberfläche und Protonen in den

Elektrolyten befördert. Dadurch wandelt sich das $Cu(OH)_2$, möglicherweise gefördert durch bereits gebildete CuO-Keime (s. o.), in CuO um. Die CuO-Schicht sollte eine schlechtere Leitfähigkeit als das Hydroxid haben, entsprechend nimmt die Feldstärke im CuO zu und in der Helmholtzschicht ab. Die Korrosionsstromdichte am CuO ist also kleiner als am Cu_2O. Da die Cu_2O-Schicht keinen Kontakt mehr zum Elektrolyten hat, kann ihre Korrosion kein weiteres $Cu(OH)_2$ bilden. Durch die Lochanreicherung kann außerdem eine Umwandlung von Cu_2O in CuO stattfinden.



Durch die Umwandlung verschiebt sich der Cu(II)-Reduktionspeak, der vorher konstant bei etwa 550 mV gelegen hatte, nach 400 mV (Abb. 4.1.16a). Da die Cu(II)-Schicht nun einen Potentialabfall aufnimmt, sinkt der Korrosionsstrom um knapp 2 Zehnerpotenzen ab.

4. Passivbereich

Zwischen 3 und 10 s erreicht die CuO-Schicht ihre maximale Dicke (Abb. 4.1.7b). Sie ist teilweise auch auf Kosten der Cu_2O Schicht gewachsen, wobei sich CuO durch Lochanreicherung im Cu_2O gebildet hat. Beim Übergang in diesen Bereich haben der Potentialabfall in der Helmholtzschicht und der Korrosionsstrom stark abgenommen (Abb. 4.1.16a). Die Gesamtreduktionsladung ist konstant. Der anodische Gesamtstrom wird für die Auflösung von Metallionen, d. h. für die Korrosion verbraucht, so daß quasistationäre Bedingungen erhalten werden. Der Korrosionsstrom liegt um etwa 2 Zehnerpotenzen unter dem

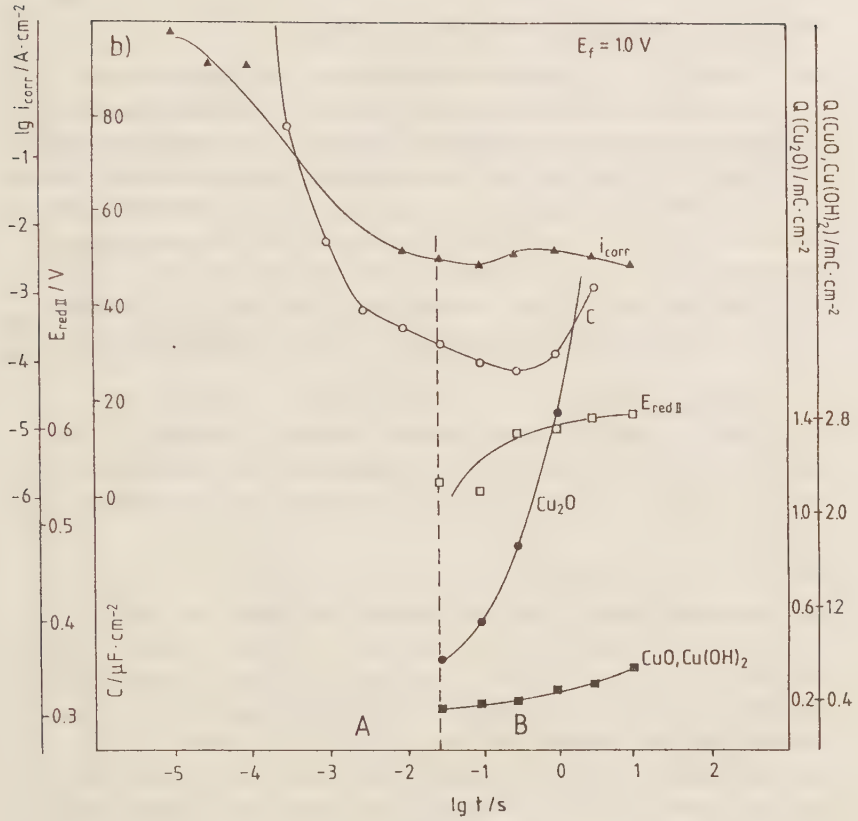


Abb. 4.1.16b:

Zeitabhängigkeit von C, icorr, dem Reduktionspotential $E_{red\,II}$ von Peak II und den Reduktionsladungen von Cu_2O und $CuO, Cu(OH)_2$ bei E_f = 1.0 V.

Wert für die Cu_2O- Schicht bei 30 ms, so daß die typischen Werte einer Passivschicht erreicht werden.

Das Durchlaufen dieser beschriebenen vier Bereiche bis 10 s wird im Potentialbereich von 1.1 bis 1.6 V beobachtet. Eine Erhöhung des Elektrodenpotentials führt im Hochfeldbereich zu höheren Strömen, die ein schnelleres Schichtwachstum und eine frühere Peakseparation bewirken. Die Grenzen der Zeitbereiche verschieben sich mit dem Elektrodenpotential im Durchschnitt um eine Zehnerpotenz zu kürzeren Zeiten. Damit wird auch der Bereich des Zusammenwachsens der Inseln früher erreicht, das relative Maximum in der Cu_2O-Menge nimmt mit E_f ab.
Das Modell gilt auch bei Potentialen oberhalb 1.3 V, allerdings bilden sich die einzelnen Bereiche weniger scharf aus. Da sich auch im CuO ein begrenzter Potentialabfall ausbilden kann (s. Kap. 3 und 5), sind die Verhältnisse verwickelter.

Bei kleineren Potentialen, z. B. 1.0 V (Abb. 4.1.16b) sind die Schichtbildungs- und die Korrosionsströme im Hochfeld- und im Halbleiterbereich kleiner. Damit ist die Übersättigung an $Cu(OH)_2$ an der Elektrodenoberfläche deutlich kleiner und es fällt sehr viel weniger $Cu(OH)_2$ aus. Während der Korrosionsstrom bei E_f = 1.3 V schon ab 0.3 s deutlich abnahm, ist die $Cu(OH)_2$-Menge bei 1.0 V und 10 s noch so klein wie bei 1.3 V und 1 ms. Die Korrosionsladungen erreichen für t > 10 s so große Werte, daß sichtbare Fällungen entstehen, die Kupferbeschichtung an den Golddrähten abgetragen war und die Messungen deshalb abgebrochen werden mußten. Der Korrosionsstrom ist kleiner als bei 1.3 V, deshalb entstehen weniger Oberflächenkeime.

Bei sehr kleinen Potentialen, z. B. 0.7 V (Abb. 4.1.16c) wächst die Schicht sehr viel langsamer, und der Hochfeldbereich scheint sich bis 30 s auszudehnen. Die dann erfolgende Peakverschiebung im Reduktionsspektrum spricht für das Entstehen von Cu_2O mit einer Bandstruktur.

Abb. 4.1.17 faßt den in Abb. 4.1.16 gezeigten experimentellen Verlauf der verschiedenen Meßgrößen in den einzelnen Zeitbereichen schematisch zusammen.
Für den Hochfeldbereich sollte zusätzlich zu den bisherigen Ausführungen der in Tab. 4.1.1 formulierte Zusammenhang gelten. Mit sinnvollen Annahmen bzw. im Rahmen dieser Arbeit bestimmter Größen

$D = 16$

$r = 1$

$\alpha \cdot \delta = 0.3$ nm (Aktivierungsabstand)

$\Delta\varphi_{ox} = E_f - E_0$ (E_0: Gleichgewichtspotential von Cu_2O)

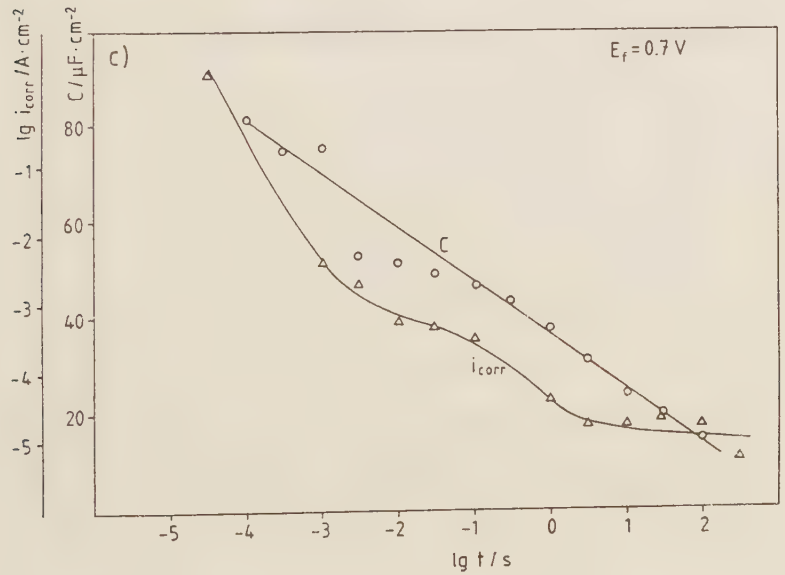
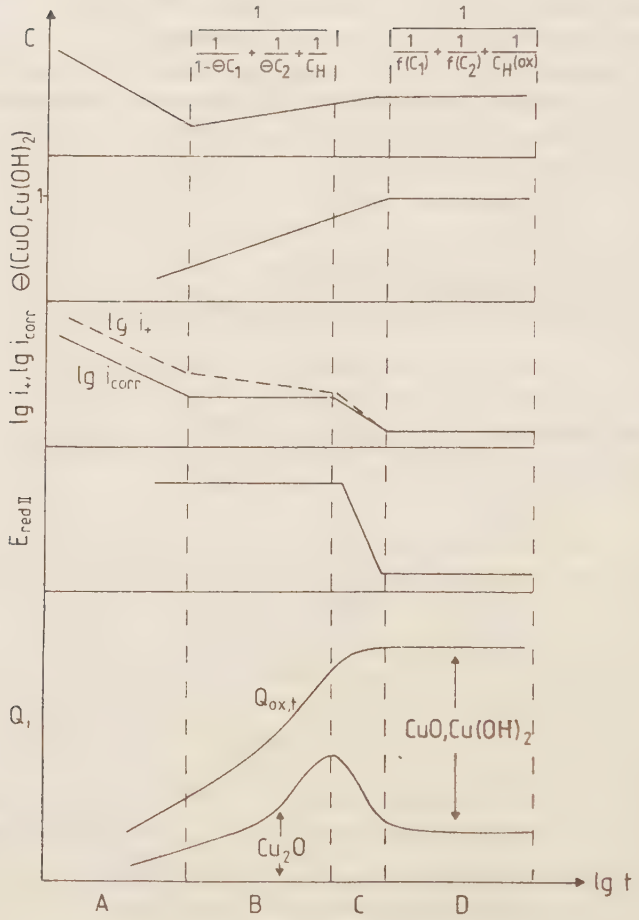


Abb. 4.1.16c:

Zeitabhängigkeit von C und i_{corr} bei $E_f = 0.7$ V


C
1
1
1

läßt sich die Größe der erwarteten kontanten Steigung in der C/lg t-Darstellung abschätzen. Die experimentell bestimmten Werte (Abb. 4.1.15 bzw. 3.3.13) weichen für niedrige Bildungspotentiale, bei denen der Hochfeldbereich nach einigen s direkt in den Passivbereich übergeht (Abb. 4.1.16c), um den Faktor 2 ab. Die stärkere Abweichung für höhere Oxidbildungspotentiale wird weiter unten im Zusammenhang mit der zeitlichen Änderung des Potentialabfalls in der Oxidschicht diskutiert.

Ber.	θ	$\partial C/\partial \lg t$	$-\partial \lg i/\partial \lg t$	$E_{red\,II}$	$\partial Q(Cu_2O)/\partial \lg t$	$\partial Q(CuO.Cu(OH)_2/\partial \lg t$
A	≈ 0	$\frac{-D_o Dr\, 2.3RT}{\alpha\delta\Delta\varphi_{ox} zF} = K/(E_f - E_0)$	≤ 1	—	$\frac{\partial d}{\partial \lg t} = \frac{2.3\,RT/\alpha\delta\Delta\varphi_{ox}\, zF}{(A - 2.3RT \lg t/\alpha\delta\Delta\varphi_{ox} zF)^2} \approx \text{const} > 0$	
B	$0 \rightarrow 1$	0 oder $C \rightarrow C_H$	< 1	$\approx$const (Hyd)	> 0	$\frac{\partial \theta}{\partial \lg t} \approx$ const
C	1	≈ 0	> 1	$E_{Hyd} \rightarrow E_{ox}$	< 0	$\frac{\partial d}{\partial \lg t} > 0$
D	d = const	0	0	$\approx$const (Ox)	0	0

Tab. 4.1.1: Erwartete bzw. experimentell beobachtete Zeitabhängigkeiten der Meßgrößen aus Abb. 4.1.16

Im Halbleiterbereich verhält sich die Oxidschicht aufgrund des Erreichens des begrenzten Potentialabfalls nicht wie ein einfaches Dielektrikum. Die Kapazität bleibt konstant bzw. steigt durch den stärkeren Einfluß der Kapazität der Helmholtzschicht wieder an. Dieser Anstieg setzt sich teilweise bis zur im Inselbereich beginnenden Umwandlung von $Cu(OH)_2$ in CuO fort. Im Passivbereich sind wesentliche Änderungen weder im Korrosionsstrom noch in der Schichtzusammensetzung oder der Gesamtschichtdicke zu beobachten. Entsprechend ist die Kapazität annähernd konstant.

Der Bedeckungsgrad für $CuO,Cu(OH)_2$ steigt während der ersten beiden Zeitbereiche wie die entsprechende Reduktionsladung an. Mit zunehmender lateraler Ausdehnung der Keime wird im Inselbereich der Bedeckungsgrad 1 erreicht.

Der zeitliche Verlauf der Ströme wurde bereits diskutiert. Die Zeitabhängigkeit des Korrosionsstroms gestattet Aussagen über die zeitliche Änderung des Potentialabfalls in der Helmholtzschicht (Gl. (3.3.10), Abb. 4.1.18). Die starke Abnahme von lg i im Bereich C kann mit der Umwandlung von $Cu(OH)_2$ in CuO erklärt werden.

Der Reduktionspeak II liegt in den ersten Zeitbereichen konstant bei einem relativ Reduktionspotential, das dem Hydroxid zugeordnet wird. Nach der Umwandlung, die eine Peakverschiebung von 0.15 V zur Folge hat, liegt Peak II konstant einem Reduktionspotential, das dem Oxid zugeordnet wird.

Für CuO_x erwartet man für den Hochfeldbereich den in Tab. 4.1.1 aufgeführten Zusammenhang. Vereinfachend kann man auch den 2. Ausdruck verwenden, der sich nach dem direkt logarithmischen Wachstumsgesetz ergibt, da sich unter potentiostatischen Bedingungen bei konstanter Überspannung für die beiden Gesetzmäßigkeiten folgende Ausdrücke ergeben /44/:

$d(1/i_+)/dt \approx V_{mol}\ B\ \vec{E}/F\ d$ (Hochfeldmech.)

$d(1/i_+)/dt = b\ V_{mol}/F$ (direkt log. Gesetz)

Die beim Hochfeldmechanismus vorhandene Proportionalität der Steigung zu 1/d ist bei Systemen mit dünnen Oxidfilmen wie Fe und Pt schlecht vom direkt logarithmischen Zusammenhang zu unterscheiden /44/.
Beim Wachstum von $CuO,Cu(OH)_2$ handelt es sich zunächst eigentlich um eine Zunahme des Bedeckungsgrades mit lg t. Diese Zunahme erfolgt linear, da lg i_{corr} bis zu einigen ms annähernd linear mit lg t abnimmt, die Zunahme in kurzen Zeitintervallen und hohen Strömen entspricht also der Zunahme in längeren Zeitintervallen bei kleineren Strömen. Vom Inselbereich an ist die Verwendung einer Schichtdicke für $CuO,Cu(OH)_2$ korrekt.

Die Abb. 4.1.18 faßt das Modell unter dem Gesichtspunkt der auftretenden Potentialabfälle zusammen. Im Hochfeldbereich bedeutet die lineare Abnahme von lg i_{corr} mit lg t eine lineare Abnahme des Potentialabfalls in der Helmholtzschicht und eine entsprechende Zunahme von $\Delta\varphi_{ox}$ (Gl. 3.3.10). Durch die Abnahme von lg i_{corr} um mehr als 2 Zehnerpotenzen bei einem b-Faktor in der Größenordnung von 0.1 V (Abb. 4.1.13) kann man η_H, die Überspannung in der Helmholtzschicht, nach ca. 0.1 ms zu 0.2 V abschätzen.
Die verglichen mit dem Gesamtpotentialabfall im Oxid deutliche Zunahme von $\Delta\varphi_{ox}$ mit lg t erklärt die steilere Abnahme der Kapazität bei höheren Bildungspotentialen und kürzeren Zeiten. Der Potentialabfall in der Helmholtzschicht an CuO im Passivbereich ist deutlich kleiner als der an Cu_2O im Bereich B.

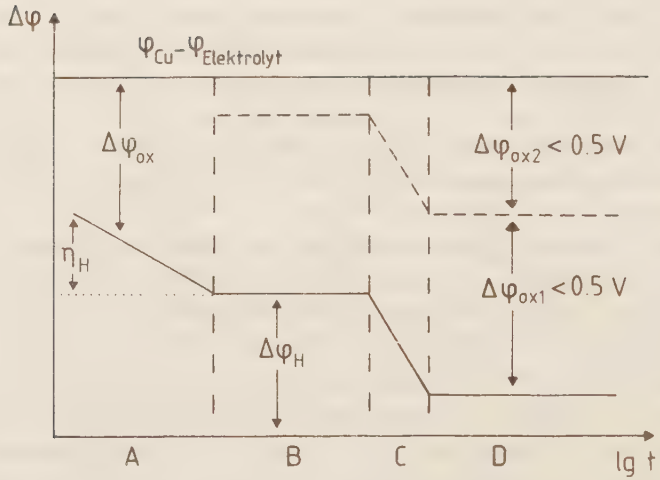


Abb. 4.1.18:

Schematische Darstellung der Zeitabhängigkeit der Potentialabfälle in den Oxiden und in der Helmholtzschicht für ein konstantes Oxidbildungspotential.

4.2 Untersuchungen mit der rotierenden Ringscheibenelektrode bei pH 13

4.2.1 Einführung

Für die Diskussion der Schichtbildungskinetik und speziell der Frage nach dem Ablaufen eines Auflösungsausfällungsmechanismus ist das Wissen um die Korrosion unter solchen Bedingungen wichtig.
Im Vordergrund dieser Untersuchungen stand die Frage nach der Zeit- und Potentialabhängigkeit der Bildung von Cu(I)- und Cu(II)-Korrosionsprodukten während der potentiostatischen Oxidbildung und der potentiodynamischen Reduktion, was in gewissem Umfang Rückschlüsse auf die Art und Schichtung der gebildeten Oxide zuläßt.
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde auf eine eingehende Untersuchung des Einflusses der Umdrehungsgeschwindigkeit auf Oxidbildung und Korrosion verzichtet, die experimentellen Bedingungen sollten mit den anderen Experimenten vergleichbar sein. Mit hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten kann zumindest im Potentialbereich des Peaks AII (Abb. 4.2.1) eine Passivierung der Elektrode unter potentiostatischen wie unter potentiodynamischen Bedingungen verhindert werden /35,71/.

Die Vorteile der direkten Messung der Korrosionsströme durch Nachweis an den Halbringelektroden bestehen in einer schnellen qualitativen Information bei der Registrierung einer potentiodynamischen Stromspannungskurve, dem simultanen Nachweis verschiedener Korrosionsprodukte und der Zuordnung der Korrosionsprodukte zu Oxidbildung und -reduktion.

4.2.2 Potentiodynamische Experimente

Das in dieser Arbeit benutzte Verfahren beruht auf der Verwendung von 3 Meßelektroden, der Scheiben- und den beiden

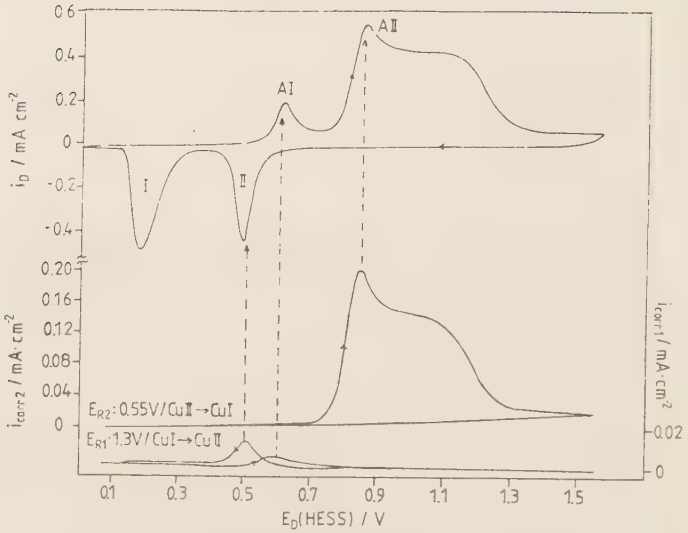


Abb. 4.2.1:

Potentiodynamische Stromspannungkurve an der rotierenden Ringscheibenelektrode mit Nachweis korrodierender Cu(I)- und Cu(II)-Ionen an den Halbringen während der Oxidbildung und der -reduktion.

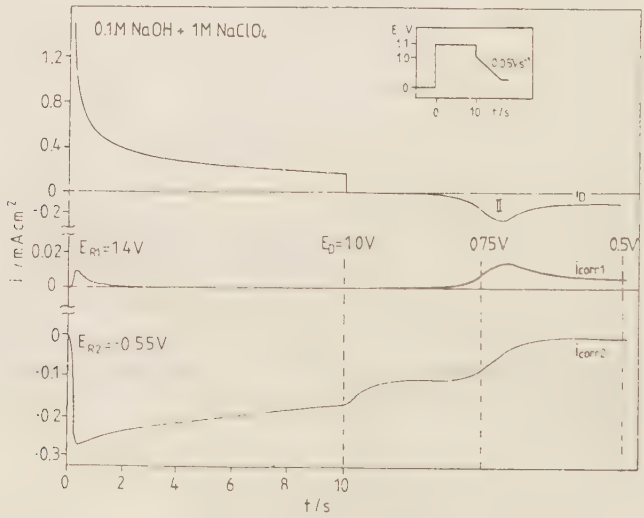


Abb. 4.2.2:

Scheiben- und Halbringströme (i_D, i_{corr1}, i_{corr2}) während der potentiostatischen Oxidbildung bei E_f = 1.1 V und eines Teils der anschließenden Reduktionsflanke.

Halbringelektroden. Mit der Meßelektrode werden zu Kap. 3 und 4.1 analoge Experimente durchgeführt. Die an der Cu-Scheibe entstehenden Korrosionsprodukte (Cu(I)- und Cu(II)-Ionen) werden an jeweils einem Halbring nachgewiesen.

Abb. 4.2.1 zeigt eine potentiodynamische Stromspannungskurve und die simultan erhaltenen Korrosionsströme von Cu(II) bzw. Cu(I). Die löslichen Cu(I)-Ionen werden durch Oxidation zu Cu(II) bei einem Halbringpotenial von 1.3 V, die Cu(II)-Ionen durch Reduktion zu Cu(I) bei einem Potential von 0.55 V nachgewiesen.

Die Stromspannungskurve ähnelt in ihrem qualitativen Aussehen den bei pH 12 (Kap. 3.3), pH 13 /22/ und bei pH 14 (Kap. 4.1) erhaltenen Kurven an Drahtelektroden, nur sind die anodischen Ströme, die während des Hinlaufes im Peak AII erreicht werden, bei gleichem pH-Wert etwas größer. Die Reduktionsladungen bleiben vergleichbar.

In Übereinstimmung mit Untersuchungen bei pH 14 /29/ geht bei beginnender Oxidbildung während des 1. anodischen Peaks AI vor allem Cu(I) in Lösung. Ab ca. 0.8 V ist die Cu(I)-Korrosion bei weiterer Potentialerhöhung vernachlässigbar klein. Cu(I)-Korrosionsprodukte werden also bei der Oxidbildung kaum gebildet.

Im Gegensatz dazu steigt die Cu(II)-Korrosion im anodischen Peak AII stark an. Der Korrosionsstrom erreicht seinen maximalen Wert von 0.2 $mAcm^{-2}$, der einem Korrosionsanteil von 40 % entspricht, zwischen 0.8 und 0.9 V. Bei Potentialen oberhalb 1.2 V nehmen sowohl der anodische Gesamtstrom an der Scheibe i_D als auch der Cu(II)-Korrosionsstrom i_{corr2} stark ab.

Im Rücklauf sinkt i_{corr2} kontinuierlich auf den Wert 0 ab, wenn bei 0.5 V auf der Scheibe die $CuO,Cu(OH)_2$-Schicht zu Cu_2O reduziert wird. Während dieser Reduktion steigt der Cu(I)-Korrosionsstrom i_{corr1} an und geht auf geringe Werte zurück, wenn die Teilreduktion abgeschlossen ist. Quantitativ wird dieser Effekt weiter unten behandelt. Die Cu(I)-Korrosion ist mit der Reduktion von Cu_2O zu Cu

beendet. Die Cu(I)-Korrosionsladungsmengen während der Oxidbildung und der Oxidreduktion sind vergleichbar, wohingegen die Cu(II)-Korrosion vor allem während der Oxidbildung stattfindet.

Für die zuverlässige Durchführung spricht eine Ladungsausbeute von etwa 100 %. Die während der Oxidbildung an der Scheibe umgesetzte anodische Ladung entspricht nach Gl. 3.3.5a der Summe aus Korrosions- und Reduktionsladung.

4.2.3 Die zeitliche Auflösung und ihre Grenzen

Beim Nachweis der Korrosion benötigen die während Oxidbildung und Reduktion an verschiedenen Stellen der Scheibe gebildeten Ionen unterschiedliche Zeiten, bis sie an den Halbringen nachgewiesen werden können /97/. Die Korrosion und ihr Nachweis erfolgen nicht simultan. Allein für die Strecke äußerer Scheibenrand - innerer Halbringrand werden bei einer Umdrehungszahl von 1000 min^{-1} und den gewählten Abmessungen der Ringscheibenelektrode (s. Kap. 2.1.1) ca. 200 ms benötigt, wie durch Pulsexperimente mit Redoxsystemen gezeigt werden kann. Durch die Transportzeit und das Transportprofil kann man also den zur Zeit t gemessenen Korrosionsstrom nicht direkt dem entsprechenden anodischen Strom zuordnen (s. u.). Dieser Effekt ist vor allem bei kürzeren Zeiten wichtig.

4.2.4 Potentiostatische Oxidbildung

In den Untersuchungen zu den Kap. 3.3 und 4.1 hatte sich gezeigt, daß eine potentiostatische Oxidbildung mit potentiodynamischer Reduktion bei gleichzeitiger Bestimmung der verschiedenen Ströme und Ladungen übersichtliche Ergebnisse liefert. Die unter definierten Bildungsbedingungen entstandenen Oxidschichten lassen sich durch ihr Reduktionsspektrum verschiedenen Spezies zuordnen. Das legt nahe, das bewährte Pulsprogramm (Abb. 3.3.1) auch

an der rotierenden Ringscheibenelektrode zu verwenden, wobei zusätzlich an den Halbringen noch die Korrosionsprodukte nachgewiesen werden konnten.

Die Abb. 4 2.2 zeigt den Verlauf eines typischen Experimentes im mittleren Potentialbereich (E_f = 1.1 V). Die Ringströme erreichen aufgrund der Transportzeit der Korrosionsprodukte zu den Halbringen ihre maximalen Werte erst einige Zehntelsekunden nach Beginn des anodischen Oxidbildungspulses.

Die Cu(I)-Korrosion während des Pulses findet in einem engen Zeitbereich zu Beginn der Oxidbildung statt und führt zu verglichen mit der Cu(II)-Korrosion sehr kleinen Korrosionsladungen. Die Korrosion während der Oxidbildung und während der Oxidreduktion sind zeitlich deutlich getrennt.

Die Cu(II)-Korrosion erstreckt sich über den gesamten Zeitraum der Oxidbildung. i_{corr2} nimmt zwar mit t ab, nach 10 s besteht allerdings praktisch der gesamte anodische Strom aus Cu(II)-Korrosion.

Mit Beginn der Reduktionsflanke nimmt der Scheibenstrom auf 0 ab. Die elektrolytseitige CuO,$Cu(OH)_2$-Schicht korrodiert weiter, bis sie während der Reduktionsflanke zu Cu_2O reduziert wird (Peak II). i_{corr2} nimmt dabei stufenförmig auf einen verglichen mit der bei einem höheren Potential erfolgten Oxidbildung geringeren, zeitlich annähernd konstanten Wert ab. Mit diesem Ergebnis läßt sich die Korrosion während der schnellen Reduktionsflanke abschätzen, die durch die in Kap. 3.3, 4.1 und 5 durchgeführte Differenzbildung zwischen anodischer Gesamtladung und Gesamtreduktionsladung zur Korrosion während der Oxidbildung addiert wird. Ein wahrscheinlich rührabhängiger Korrosionsstrom von 0.2 $mAcm^{-2}$ und eine Dauer der Reduktionsflanke bis zum Erreichen von Peak II von 0.1 s ergeben eine Ladung von 20 μCcm^{-2}. Anders als bei der Cu(I)-Korrosion sind die Bereiche von Korrosion während der

Oxidbildung und während der Reduktion zeitlich nicht getrennt, was für $t_f < 1s$ eine Auftrennung verhindert.
Auch nach potentiostatischer Oxidbildung gehen während der Reduktion von CuO,Cu(OH)2 an der Scheibe Cu(I)-Korrosionsprodukte in Lösung.

Für die im folgenden ausgewerteten Versuche wurden die experimentellen Bedingungen wie folgt abgewandelt:

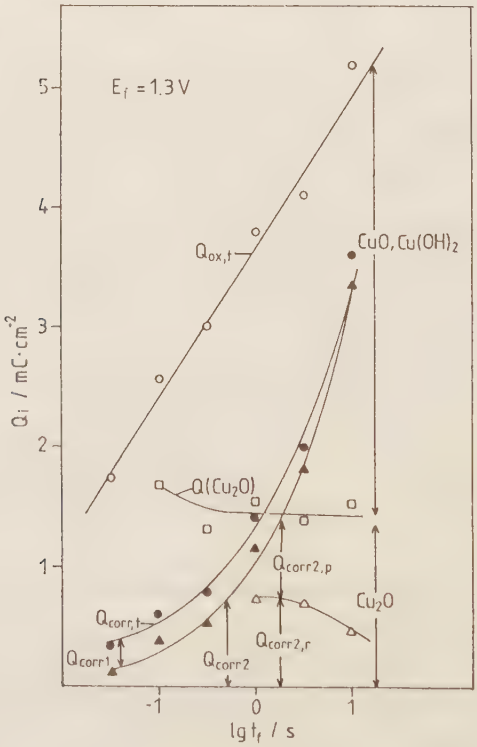
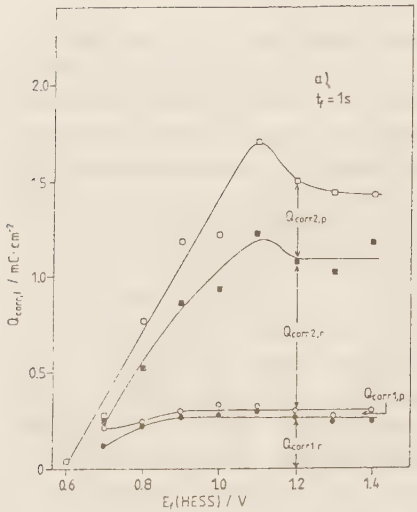


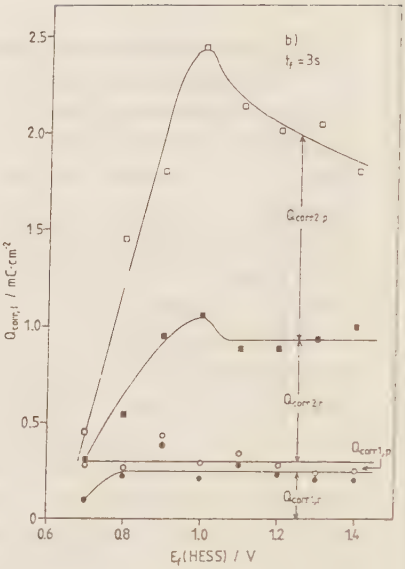
Abb. 4.2.3:

Zeitabhängigkeit der Reduktionsladungen
$Q_{ox,t}$ = Q(Cu2O) + Q(CuO,Cu(OH)2)
und der Korrosionsladungen
$Q_{corr,t}$ = Q_{corr1} + Q_{corr2} = Q_{corr1} + $Q_{corr2,p}$ + $Q_{corr2,r}$ für
E_f = 1.3 V.

Um Randschlußeffekten an der Scheibenelektrode vorzubeugen, wurde nun als Elektrolyt 0.1 n NaOH ohne Leitsalz verwendet. Zusätzlich wurde an Ring 2 statt bei 0.55 V nun bei 0.14 V reduziert, um das Risiko zu vermeiden, Cu(II)-Ionen aufgrund eines nicht ausreichenden Reduktionspotentials nicht zu erfassen. Das führt zu einer Reduktion der Korrosionsprodukte Cu(I) und Cu(II) zu metallischem Kupfer. Die Menge an korrodiertem Cu(II) ergibt sich aus Ladungsdifferenz von Reduktions- und Oxidationshalbring, Darstellungen analog zu Abb. 4.2.2 sind also nicht so anschaulich. Zur Entfernung des abgeschiedenen Kupfers wurde der Halbring nach jedem Experiment anodisch auf 1.3 V polarisiert. Vergleichende Messungen unter gleichen Bedingungen bis auf das unterschiedliche Halbringpotential und den Leitsalzzusatz führten zu gleichen Ergebnissen, beide Verfahren sind also möglich.

Abbildung 4.2.3 zeigt die Zeitabhängigkeit der verschiedenen Teilladungen $Q_{ox,t}$, $Q(Cu_2O)$, $Q(CuO,Cu(OH)_2)$, der Gesamtkorrosionsladung an Cu(I) Q_{corr1}, der Gesamtladung an löslichem Cu(II) Q_{corr2} und die Auftrennung in die Cu(II)-Korrosionsladungen während des Oxidbildungspulses $Q_{corr2,p}$ und der Reduktionsflanke $Q_{corr2,r}$ für E_f = 1.3 V. Anders als bei E_f = 0.7 V (s. u.) liefert $Q_{corr1,p}$ bei höheren Potentialen nur einen kleinen konstanten Beitrag (vergl. Abb. 4.2.2) und ist deshalb in dieser Abbildung nur zusammen mit $Q_{corr1,r}$ dargestellt. Die Cu(I)-Korrosionsladung ist zeitunabhängig nahezu konstant (s. u.). Ebenso wie bei E_f = 0.7 V beobachtet man auch bei höheren Potentialen im Zeitbereich, in dem nur ein Reduktionspeak auftritt, die Bildung von löslichem Cu(II), was das Vorhandensein geringer Mengen von Cu(II) im Oxid und die Bildung von $CuO,Cu(OH)_2$ nach einem Auflösungsausfällungsmechanismus plausibel erscheinen läßt (vergl. Kap. 4.1). Die geringe Abnahme von $Q_{corr2,r}$ mit lg t_f, die auch bei fast allen anderen untersuchten Potentialen beobachtet wird, kann auf eine stärkere Korrosionsneigung jüngerer Oxidschichten





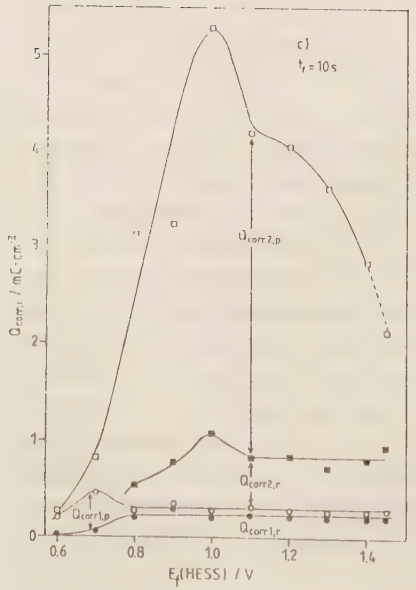


Abb. 4.2.4:

Potentialabhängigkeit der Korrosionsladungen $Q_{corr,t} = Q_{corr1,p} + Q_{corr1,r} + Q_{corr2,p} + Q_{corr2,r}$ für
a) t_f = 1s
b) t_f = 3s
c) t_f = 10s

zurückzuführen sein. Allerdings ist bei den kürzeren Oxidbildungszeiten auch ein größerer Fehler bei der Auftrennung von $Q_{corr2,p}$ und $Q_{corr2,r}$ denkbar. Auf jeden Fall existiert für $Q_{corr2,r}$ kein zeitlich konstanter Wert. Die Cu(II)-Korrosionsstromdichte während der Oxidbildung nimmt mit der Zeit nicht so stark ab wie der Oxidbildungsstrom und Q_{corr2} erreicht für 10 s die Größenordnung der Gesamtreduktionsladung.

Für die Beurteilung der Eigenschaften der gebildeten Oxide in Bezug auf Stabilität, Bildungs- und Reduktionsmechanismen ist eine Aufteilung in die verschiedenen Teilkorrosionsladungen sinnvoll. Die Potentialabhängigkeit dieser Teilladungen ist in Abb. 4.2.4 im Zeitbereich von 1 bis 10 s dargestellt. Bei $Q_{corr1,r}$, dargestellt durch die unterste Kurve, fällt auf, daß die Ladungsmenge ab 0.8 V zeit- und potentialunabhängig bei ca. 0.2 $mCcm^{-2}$ liegt. Dies trifft auch auf die kürzeren Oxidbildungszeiten zu, also ist diese Korrosionsladung auch unabhängig von der Schichtdicke. Die Cu(I)-Korrosion geschieht während der Reduktionsflanke in dem engen Potentialbereich, in dem die $CuO,Cu(OH)_2$-Schicht auf der Elektrode zu Cu_2O reduziert wird. Das verzögerungsfreie Einsetzen des Korrosionspeaks mit dem Erscheinen des $CuO,Cu(OH)_2$-Reduktionspeaks (s. Abb. 4.2.1 und 4.2.2) weisen darauf hin, daß der Reduktionsprozeß an der Phasengrenze zum Elektrolyten hin beginnt. Er ist wahrscheinlich mit einer Cu_2O-Keimbildung verbunden, die infolge ihrer Behinderung zu einer konstanten Menge an löslichem Cu(I) führt. Bei E_f = 0.7 V beobachtet man als Andeutung dieses Korrosionspeaks zumindest ein relatives Maximum im Korrosionsstrom, obwohl das Reduktionsspektrum nur einen Peak enthält. Dieses Verhalten stellt einen Übergang zu E_f = 0.6 V dar, bei dem während der Reduktionsflanke nur ein Abfall des Cu(I)-Korrosionsstromes beobachtet wird.
Während der Oxidbildung gehen nur bei Potentialen unterhalb 0.8 V größere Mengen an Cu(I) (bis 0.4 $mCcm^{-2}$) in Lösung

(Abb. 4.2.4). Ab 1.0 V schwanken die Werte für $Q_{corr1,p}$ um 0.04 $mCcm^{-2}$, was im Vergleich zu den höheren Werten bei tieferen Potentialen das Modell der elektrolytseitigen CuO,Cu(OH)2-Schicht stützt.

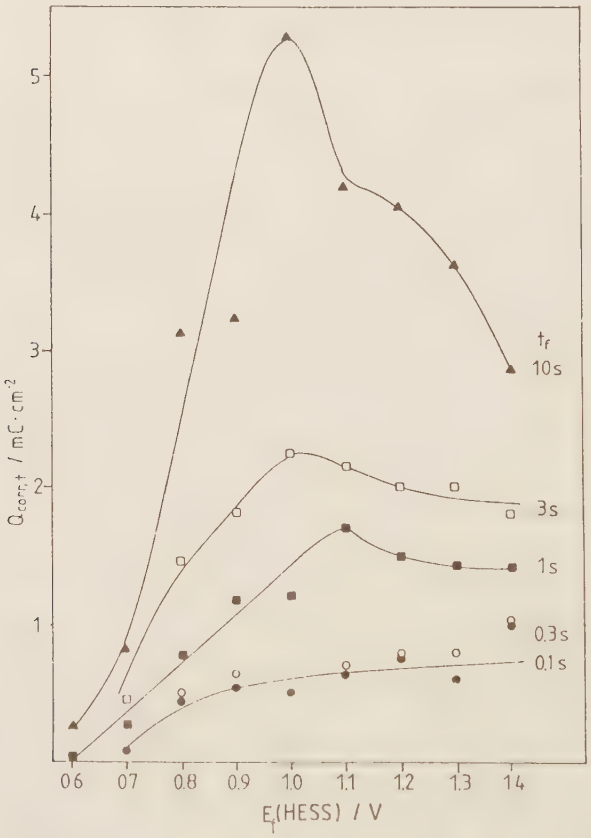


Abb. 4.2.5:

Gesamtkorrosionsladung $Q_{corr,t}$ als Funktion des Oxidbildungspotentials für verschiedene Oxidbildungszeiten.

Die Cu(II)-Korrosion während der Reduktionsflanke $Q_{corr2,r}$ nimmt bis 1.0 bzw. 1.1 V zu, um bei höheren Potentialen einen konstanten Beitrag zur Gesamtkorrosion zu liefern. $Q_{corr2,r}$ nimmt mit zunehmender Oxidbildungszeit von 0.8 $mCcm^{-2}$ (t_f = 1s) über 0.64 $mCcm^{-2}$ (t_f = 3s) bis zu 0.54 $mCcm^{-2}$ (t_f = 10 s) ab. Zumindest beim Vergleich der Experimente für 3 und 10 s spricht die geringere Abnahme des Cu(II)-Korrosionsstromes während der ersten 5 Sekunden der Reduktionsflanke für eine größere Stabilität des bei längerer Zeit gebildeten Oxids.
Ab t_f = 3 s entspricht die Potentialabhängigkeit der Cu(II)-Korrosion während der Oxidbildung $Q_{corr2,p}$ dem Verlauf der Stromspannungskurve. Die größten Ladungswerte werden durch einen zeitlich annähernd konstanten Korrosionsstrom im Bereich von 1.0 bis 1.1 V erreicht. Für 10 s überwiegt $Q_{corr2,p}$ die anderen Teilkorrosionsladungen bei weitem.

Die Untersuchung der Potentialabhängigkeit der Korrosionsladungen bei kürzeren Oxidbildungszeiten wird dadurch eingeschränkt, daß Q_{corr2} wegen der begrenzten zeitlichen Auflösung der rotierenden Ringscheibenelektrode nicht in den Anteil der Oxidbildung und der Reduktion aufgetrennt werden kann. Die Cu(I)-Korrosion für E_f > 0.8 V wird im wesentlichen durch das konstante und gegen Q_{corr2} kleine $Q_{corr1,r}$ bestimmt. Abb. 4.2.5 zeigt die Gesamtkorrosionsladung, die annähernd Q_{corr2} entspricht, in Abhängigkeit vom Bildungspotential für verschiedene Oxidbildungszeiten. Wenn die Feldstärke in der Helmholtzschicht proportional zur Feldstärke in Oxidschicht ist, sollte die Korrosionsladung mit E_f zunehmen. Dies wird für t_f = 0.1 s und 0.3 s ab E_f = 0.9 V auch beobachtet. Ab 1 s deutet sich für die mittleren und hohen Potentiale der Halbleiterbereich (Kap. 4.1.6) an, die Korrosionsladung nimmt nur noch bis etwa 1 V mit E_f zu.

4.2.5 Korrosionsströme

Durch den in Kap. 4.2.3 beschriebenen Zeitversatz lassen sich die in diesem Kapitel beschriebenen Korrosionsströme für kurze Zeiten nicht direkt aus den Ringströmen ablesen. Um die gewünschte zeitliche Auflösung zu erhalten, kann man die Korrosionsladungen registrieren und analog Gl. (3.3.6) nach der zugehörigen Oxidbildungszeit differenzieren:

$$i_{corr} = dQ_{corr}/dt_f = dQ_{corr}/d\lg t_f \cdot d\lg t_f/dt_f \qquad (4.2.1)$$

$$= dQ_{corr}/d\lg t_f \cdot 1/2.3 \cdot t_f$$

Abb. 4.2.6 zeigt die so erhaltenen Teilkorrosionsstromdichten in Abhängigkeit von der Oxidbildungszeit für verschiedene Potentiale in einer doppelt logarithmischen Auftragung und vergleicht die so erhaltenen Werte mit bei längeren direkt gemessenen Korrosionsströmen.

Für 0.7 V sind der Gesamtkorrosionsstrom und der Cu(I)-Korrosionsstrom i_{corr1} dargestellt. Zusätzlich sind der durch Differentiation von $Q_{corr1,p}$ bei 3 s und die direkt gemessenen Cu(I)-Korrosionsströme für 3 und 10 s eingezeichnet. Ab 1 s beginnt bei diesem Potential die Cu(II)-Korrosion spürbar, erkennbar an der Differenz zwischen $i_{corr,t}$ und i_{corr1}. i_{corr1} nimmt in dieser Darstellung linear ab. Die durch Differentiation erhaltenen Werte liegen mit den bei längeren Zeiten direkt gemessenen auf einer Geraden.

Bei ü 9 V und den höheren Oxidbildungspotentialen ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Gesamtkorrosionsstrom und Cu(II)-Korrosionsstrom (Abb. 4.2.6), weil $Q_{corr1,r}$ klein und konstant und $Q_{corr1,p}$ für den Gesamtkorrosionsstrom unbedeutend ist. In Übereinstimmung mit den direkt gemessenen Werten und $i_{corr2,p}$ zeigt $i_{corr,t}$ einen linearen Abfall bis 3 s.

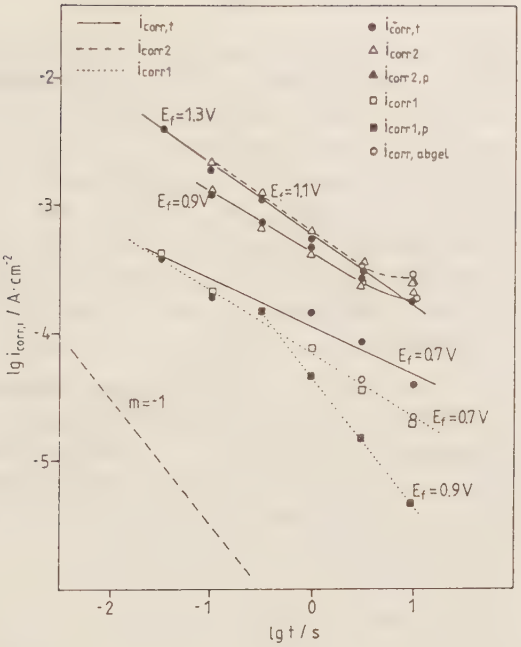


Abb. 4.2.6:

Doppelt logarithmische Auftragung von unterschiedlichen Korrosionsströmen als Funktion der Zeit für verschiedene Oxidbildungspotentiale.

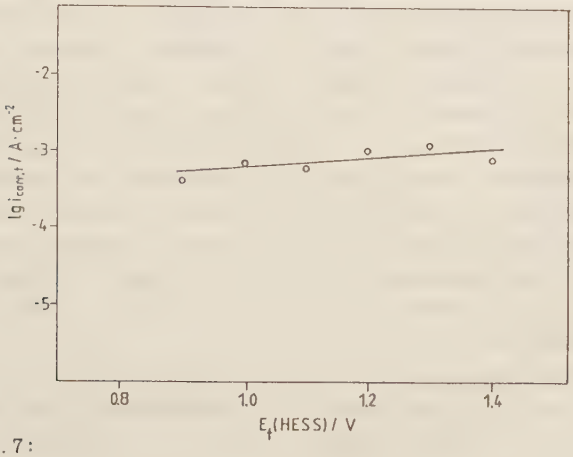


Abb. 4.2.7:

Tafelauftragung des Gesamtkorrosionsstromes $i_{corr,t}$ für $Q_{ox,t}$ = 3 mCcm^{-2}.

Für t > 3 s nimmt die Korrosion deutlich schwächer ab bzw. wird konstant (vergl. Kap. 4.1.6). Entsprechendes gilt für 1.1 V. Bei 1.3 V nimmt der Korrosionsstrom über den ganzen Zeitbereich annähernd linear ab.
Bis zu E_f = 0.9 V kann man an den Werten für $Q_{corr1,p}$ eine Zunahme mit lg t erkennen, die zu den hier gezeigten Korrosionsströmen führt (Abb. 4.2.4). Sie liegen 1 bis 2 Größenordnungen unter den entsprechenden Cu(II)-Strömen, was im Einklang mit der Schichtstruktur, dem Bildungsmodell der Duplexschicht und den Löslichkeitsverhältnissen steht.

Für eine Beurteilung der Potentialabhängigkeit der Korrosionsströme ist eine Tafelauftragung bei konstanter Rduktionsladung sinnvoll. Abb. 4.2.7 zeigt für $Q_{ox,t}$ = 3 $mCcm^{-2}$ eine nur schwach ausgeprägte Potentialabhängigkeit, was auf eine geringe Änderung des Potentialabfalls in der Helmholtzschicht hindeutet.

4.2.6 Zu den Doppelpulsexperimenten

Für die Charakterisierung einer Passivschicht, die während eines ersten Pulses gebildet wird, sind mehrere Parameter von Bedeutung, wie das weitere Wachstum, ihre Leitfähigkeit, das Korrosionsverhalten und die Neigung zur Umoxidation. Dergleichen kann nach erfolgter potentiostatischer Oxidbildung durch einen zweiten potentiostatischen Puls studiert werden. Voraussetzung für die Bestimmung wachstumskinetischer Parameter ist eine konstante Schichtdicke und das Fehlen von Umoxidationen während des 2. Pulses. Das ist für die ersten Millisekunden des 2. Pulses gewährleistet, einem Bereich, in dem bei den Experimenten zur vorliegenden Arbeit ohne umschaltbaren Differenzverstärker keine ausreichende Auflösung zu erreichen war.
Wenn man beispielsweise jeweils nach einer Oxidbildung bei E_f = 0.7 V und einer Oxidbildungszeit von 10 s das Elektrodenpotential während eines 2. Pulses für 1 s erhöht

und dann die Schicht potentiodynamisch reduziert, beobachtet man mit steigendem Potential des 2. Pulses erwartungsgemäß eine Zunahme der Gesamtreduktionsladung und eine Peakaufspaltung im Reduktionsspektrum in die Peaks II und I von 0.8 V an. Das Potential des 2. Pulses wurde dabei in Schritten von 0.1 V variiert. Die Aufspaltung trat bei 0.7 V nach 10 s noch nicht auf. Die Zunahme von $Q_{ox,t}$ wird in erster Linie durch ein Wachstum der $CuO, Cu(OH)_2$-Schicht verursacht.

Während des 2. Pulses wird praktisch keine Cu(I)-Korrosion beobachtet, was gegen ein Aufreißen der Oxidschicht durch den 2. Puls spricht. Die Cu(II)-Korrosionsströme sind während des 2. Pulses nach 1 s doppelt so groß wie während der vorhergehenden Oxidbildung, während der anodische Gesamtstrom während des 2. Pulses verglichen mit dem Wert während der Oxidbildung nach 1 s aufgrund der größeren Schichtdicke um 30 % abgesunken ist. Die Erhöhung des Potentialabfalls führt also zu einer Aufoxidation von Cu(I) zu Cu(II) und dessen Auflösung, jedoch nicht zu verstärkter Cu(I)-Korrosion.

4.3 Oberflächenanalytische Experimente

4.3.1 Einführung

Oberflächenanalytische Untersuchungen an elektrochemisch gebildeten Oxidschichten auf Kupfer, die mit XPS und ISS durchgeführt wurden /73-75/, zeigen, daß diese Schichten in Abhängigkeit vom Bildungspotential aus Cu_2O bzw. aus einer Duplexschicht aus Cu_2O und $CuO,Cu(OH)_2$ bestehen.
Die geringe chemische Verschiebung der $Cu2p_{3/2}$-Signale für metallisches Kupfer und Cu(I) von weniger als 0.1 eV /103/ erschwert die Identifizierung von Cu_2O auf einer Kupferoberfläche. Deshalb wurde für dieses Problem auch das $Cu-L_3MM$-Augersignal benutzt, das eine große chemische Verschiebung aufweist. Die Mengen an Cu_2O und Cu können durch das Intensitätsverhältnis des Augersignals bei den beiden kinetischen Energien der Maxima bestimmt werden /74/. Qualitativ wurden u. a. die Bildung und die Veränderung von durch Gasphasenoxidation gebildeter Kupferoxide mit Hilfe des Augersignals verfolgt /104,105/.

Ziel dieser Untersuchungen war die quantitative Bestimmung von elektrochemisch gebildeten Cu_2O — Schichten unter Benutzung des $Cu-L_3MM$ — Signals. Die Berechnungen der Oxidschichtdicke wurden auf einer empirischen Basis mit geeigneten Standards durchgeführt. Die elektrochemischen Ergebnisse wurden durch potentiodynamische Reduktion der Oxide erhalten. Der Vergleich der elektrochemischen und der oberflächenanalytischen Untersuchungen diente auch als Test für die mögliche quantitative Auswertung des durch Röntgenstrahlung induzierten Augersignals. Der Transfer der Proben aus der elektrochemischen Zelle ins UHV innerhalb eines geschlossenen Systems /91/ vermied jede Oberflächenoxidation durch Luft und erlaubte die Untersuchung von Oxiden auch im Bereich unterhalb einer Monolage, was niedrigen Bildungspotentialen oder kurzen Oxidbildungszeiten entspricht. So kann man die Menge des

gebildeten Oxids und die Änderungen der Oxidschicht unter Einfluß der Parameter Bildungspotential und Bildungszeit untersuchen.

4.3.2 Meßprogramm

Das für die Versuche innerhalb der geschlossenen Anordnung in der elektrochemischen Zelle benutzte Pulsprogramm lehnte sich eng an die in den Kapiteln 3.3 und 4.2 beschriebene Form an. Begonnen wurde üblicherweise mit einer elektrochemisch bei Potentialen ≤ 0 V reduzierten Proben. Die Oxidbildung erfolgte potentiostatisch und lieferte bei Bildungspotentialen < 0.8 V Einfachschichten, die im UHV durch Vergleich mit Literaturspektren als Cu_2O identifiziert wurden. Um größere Schichdicken zu erhalten, wurden die bei höheren Potentialen gebildeten Duplexschichten aus Cu_2O und $CuO, Cu(OH)_2$ anschließend potentiodynamisch zu Cu_2O reduziert. Die Reproduzierbarkeit wurde durch Oxidbildung und -reduktion vor und nach jedem Transfer überprüft. Nach der Oxidbildung mit dem gewählten Potentialprogramm wurde der Stromkreis automatisch mit einem Reed – Relais unterbrochen. Die Proben wurden durch mehrmaliges Eintauchen in Wasser (s. Kap. 2.1.5) vom anhaftenden Elektroyten befreit und in den Ultrahochvakuumteil der Anlage überführt. Nach der oberflächenanalytischen Untersuchung wurde die Probe wieder in die elektrochemische Zelle überführt. Das Wiedereintauchen in den Elektrolyten geschah bei Potentialen, bei denen weder eine Oxidation noch eine Reduktion der Probe stattfindet. Die anschließende Reduktionsflanke mit 50 mV/s gestattete die Bestimmung der Oxidmenge durch Auswertung der Reduktionspeaks. Infolge der quantitativen Reduktion konnten die Kupferproben für mehrere Oxidbildungsexperimente benutzt werden. Nach Bildung von Oxidschichten $d > 2$ nm wurden die Proben wieder elektropoliert. Zusätzlich konnten die Metallproben durch Sputtern mit Argon (5 keV, 50 uA) mit einer Ionenkanone (VG

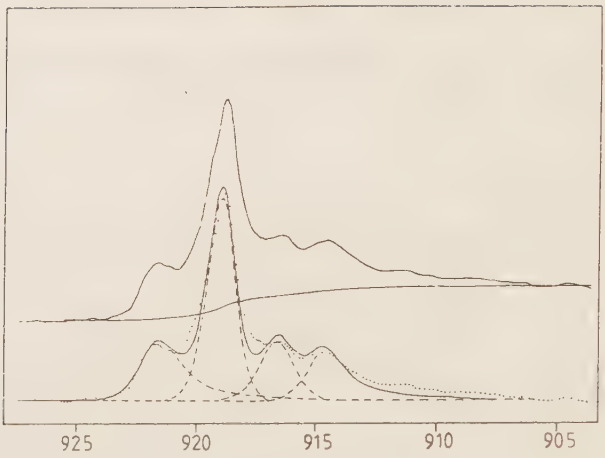


Abb. 4.3.1:

Bestimmung der Peakparameter für gesputtertes Cu (metallischer Standard): experimentelles Spektrum und Untergrundsubtraktion (durchgezogen), korrigiertes Spektrum (gepunktet), Beiträge der 4 Peaks zur Anfittung des experimentellen Spektrums (gestrichelt) und das gefittete Signal (durchgezogen).

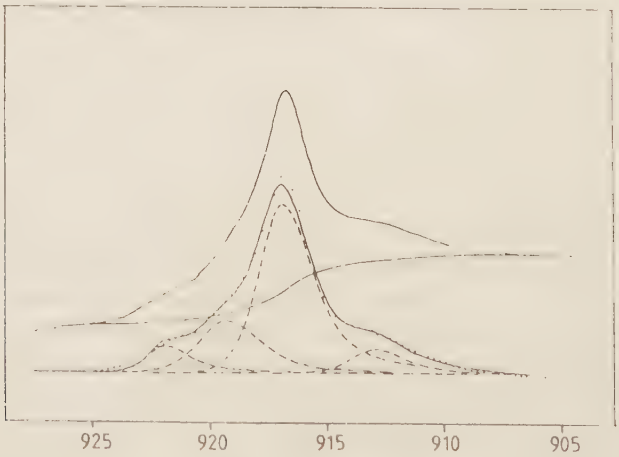


Abb. 4.3.2:

Bestimmung der Peakparameter für Cu_2O (oxidischer Standard): experimentelles Spektrum (/103/ entnommen) und Untergrundsubtraktion (durchgezogen), untergrundkorrigiertes Spektrum (gepunktet), berechnete 4 Peaks zur Anfittung des exp. Spektrums (gestrichelt) und das angefittete Signal (durchgezogen).

21, VG Instruments) für einige Kontrollexperimente in der Präparationskammer gereinigt werden.

4.3.3 Peakauswertung

Als Standards für die Auswertung des Cu-L_3MM-Auger-Signals dienten für das metallische Signal durch Sputtern gereinigte oder elektrochemisch reduzierte Kupferproben und für das oxidische Signal relativ dicke Cu_2O-Filme /74,103-107/. Beispiele dieser durch Röntgenstrahlen induzierten Augersignale sind in Abb. 4.3.1 gezeigt. Für die Peakauswertung wurde die Untergrundsubtraktion nach der Methode von Shirley und Bishop /108/ durchgeführt. Jedes Standardspektrum kann durch 4 Funktionen angefittet werden, wobei jede Funktion aus einem Lorenz/Gauss Anteil G und einer asymmetrischen Tailfunktion T besteht /92/ (Gl. (4.3.1)):

$$f(x) = (1/((1+g(x-x_0)^2/w^2)\exp((1-g)\ln 2(x-x_0)^2/w^2)) + a\exp(b(x-x_0))\cdot(1-\exp(-c(x-x_0)^2)/w^2)\delta)h \qquad (4.3.1)$$

$$= (G(E_{kin}) + T(E_{kin}))\,h$$

wobei $\delta = 1$ für $x > x_0$ und $\delta = 0$ für $x \leq x_0$

Im Einzelnen bedeuten: h: Peakhöhe, x_0: Peakposition, w: Peakbreitenparameter, g: Lorentz/Gauss Anteil und a, b, c: Tailkonstanten.
Für die Standardsignale wurden die Parameter wie die Peakposition auf der Energieskala, die Peakbreite und ein Wichtungsfaktor h_j für jeden der 4 Einzelpeaks durch Anfittung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt. Die Überlagerung der 4 Einzelpeaks entsprechend Gleichung (4.3.2) ergibt die berechneten Standardsignale $P_s(E_{kin})$:

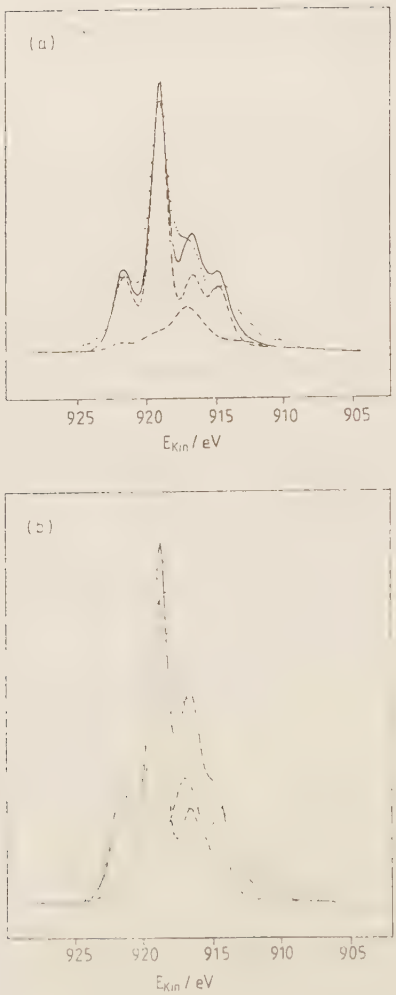


Abb. 4.3.3:

Ermittlung des metallischen und des oxidischen Signalanteils für 3 experimentelle Spektren mit zunehmender Oxidschichtdicke vom Monolagenbereich (a) zu ca. 4 nm (c): exp. Spektren (gepunktet), Beiträge des metallischen und des oxidischen Signals (gestrichelt) und das angefittete Signal (durchgezogen).

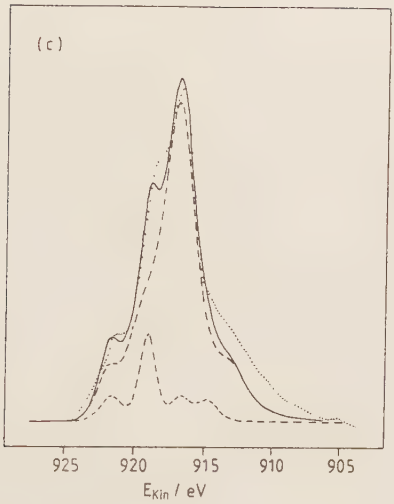


Abb. 4.3.3c

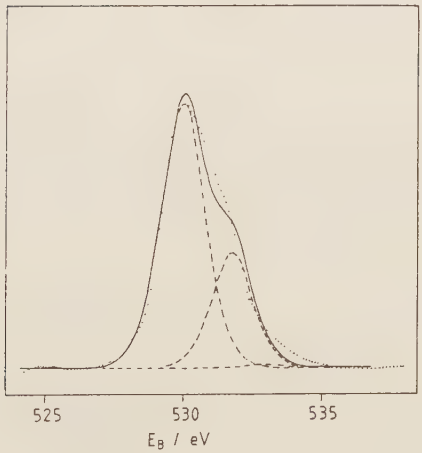


Abb. 4.3.4:

Experimentelles untergrundkorrigiertes O1s-Signal (gepunktet) einer Kupferoxidschicht, Beiträge von O^{2-} und OH^- (gestrichelt) und das angefittete Signal (durchgezogen).

$$P_s(E_{kin}) = \sum_{j=1}^{4} h_j \cdot (G_j(E_{kin}) + T_j(E_{kin})) \qquad (4.3.2)$$

Hierbei bedeuten: $P_s(E_{kin})$: Peakform der Standards, h_j: Wichtungsfaktor (Peakhöhe des Peaks j normiert auf den größten Peak), G_j: symmetrischer Lorenz/Gauss Anteil des Peaks j, T_j: Tailanteil des Peaks j

Die Abbildungen 4.3.1 und 4.3.2 zeigen die zufriedenstellende Übereinstimmung der experimentellen Standardsignale mit den Signalen, die durch Anfittung mit geeigneten Parametern erhalten wurden. In Tabelle 4.3.1 sind diese Parameter angegeben.

Die Beschreibung eines experimentell erhaltenen Augersignals P_{exp} einer mit Cu_2O bedeckten Kupferoberfläche erfordert die Überlagerung der Standardspektren P_{s1} und P_{s2} mit jeweils festgelegten Parametern für die 4 Peaks und eine Variation der "Höhe der Standardsignale" H_1 und H_2 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate:

$$P_{exp} = H_1 \cdot P_{s1} + H_2 \cdot P_{s2} \qquad (4.3.3)$$

H_1 und H_2 sind die Peakhöhen am Maximum der Beiträge der untergrundkorrigierten Standardspektren von Cu_2O und Cu zum experimentellen Signal einer mit Cu_2O bedeckten Kupferelektrode.

In der Abbildung 4.3.3 sind Beispiele gezeigt, wobei die Cu_2O Schichtdicke von a) nach c) zunimmt. Zusätzlich ist das Anfitten des experimentellen Signals mit den Standards dargestellt. Die Unsicherheit in der Form und der Größe des Untergrunds ist bei durch Röntgenstrahlung induzierten Auger Signalen größer als bei XPS-Signalen /109/. Die in Abbildung 4.3.1 dargestellte Untergrundsubtraktion ermöglicht eine zuverlässige Korrelation zwischen der elektrochemisch bestimmten Reduktionsladung und der oberflächenanalytisch bestimmten Oxidschichtdicke. Ein direkter Vergleich mit

Peak Nr	g	w/eV	x_0 /eV (Ekin)	a	b/eV^{-1}	c	hj	Stand.
1	0.5	0.9	921.5	0.49	-0.4	1.7	0.3	Cu Met.
2	0.5	0.7	918.9	0	0	0	1.0	Cu Met.
3	0.5	0.9	916.5	0	0	0	0.29	Cu Met.
4	0.5	0.9	914.5	0.49	-0.4	1.7	0.246	Cu Met.
1	0.5	0.9	921.8	0.49	-0.4	1.7	0.149	Cu_2O
2	0.5	1.4	919.2	0.49	-0.4	1.7	0.365	Cu_2O
3	0.5	1.2	916.8	0.49	-0.4	1.7	1.0	Cu_2O
4	0.5	1.2	912.8	0.49	-0.4	1.7	0.103	Cu_2O

O1s:	E_B/eV	Spezies
	530.0	O^{2-}
	531.7	OH^-
	532.6	H_2O

Tab. 4.3.1:
Peakparameter für die Auswertung der durch Röntgenstrahlung induzierten Augersignale und des O1s-Peaks. Zur Erklärung der Symbole s. Gl. (4.3.1)

quantitativen Ergebnissen, die mit anderen Spektrometern erhalten wurden, ist wahrscheinlich schwierig, da der Anteil der Augerelektronen, die durch einen möglichen Bremsstrahlenuntergrund ausgelöst werden, insbesondere vom Bau und den experimentellen Parametern der Röntgenquelle abhängt und nicht im Detail bekannt ist.

Durch die gut definierten elektrochemischen Bedingungen der Oxidbildung ist sicher, daß nur eine einfache Cu_2O-Schicht vorliegt. Das Wachstum eines Duplexfilms /75/ mit einer inneren Cu_2O und einer äußeren $CuO,Cu(OH)_2$-Schicht würde die quantitative Auswertung des für die Cu_2O-Bestimmung wichtigen Augersignals erschweren, da zusätzliche Sätze von mehreren Peaks für die Beschreibung und die Entfaltung der Augersignale von CuO und $Cu(OH)_2$ notwendig wären. Die Cu(II)- Signale liegen außerdem energetisch im Bereich der untersuchten Signale. Die elektrochemische Bildung eines einfachen, dünnen CuO-Films auf Cu als Standard für eine quantitative Untersuchung ist nicht möglich, weil sich bei Potentialen > 0.8 V eine Duplexschicht bildet.
Bei Experimenten mit Duplexschichten wurde außerdem elektrochemisch ein Verlust an $CuO,Cu(OH)_2$ bei Proben festgestellt, die oberflächenanalytisch untersucht worden waren. In der Literatur wird eine Zersetzung von Cu(II)-Verbindungen während ESCA-Untersuchungen diskutiert (s. /110/ und die dort zitierte Literatur).

Die Auswertung des Sauerstoff O1s-Signals geschah durch Zerlegung in 3 Peaks, die üblicherweise mit steigender Bindungsenergie dem Oxid-, dem Hydroxid- und dem Wasseranteil der Schicht zugeordnet werden. Die Peakparameter gleichen denen, die in früheren Untersuchungen an passivem Eisen /92/ benutzt wurden. Die Abbildung 4.3.4 zeigt als typisches Beispiel einen relativ dicken Cu_2O-Film. Der Beitrag von Wasser am O1s-Signal ist in diesem Fall vernachlässigbar. Der Hydroxidanteil nimmt mit steigender

Oxidschichtdicke ab (s. Abb. 4.3.6), so daß der Übergang zu einem einfachen oxidischen Signal nahe liegt.

4.3.4 Die Dicke der Oxidschicht

Mit Hilfe der integrierten Intensitäten der Teilsignale von Cu und Cu_2O, die durch die oben beschriebene Auswertung erhalten wurden, läßt sich die Schichtdicke d der Oxidschicht berechnen /90/. Das Intensitätsverhältnis von Cu(I) I_{ox} zu metallischem Kupfer I_M ändert sich mit zunehmender Schichtdicke nach:

$$\frac{I_{ox}(Cu)}{I_M(Cu)} = \frac{D_{ox}\,\lambda_{ox}}{D_M\,\lambda_M}\,(\exp(d/\lambda_{ox}\cos\Theta) - 1) \qquad (4.3.4)$$

D_M, D_{ox}: Atomdichten des Metalls und des Oxids
λ_M, λ_{ox}: Ausdringtiefen der Photoelektronen aus dem Metall und dem Oxid
Θ : Drehwinkel gegen die Oberflächennormale

Die Ausdringtiefe der Elektronen kann nach der empirischen Beziehung von Seah und Dench /111/ berechnet werden:

$$\lambda_i = B_i\sqrt{E_{kin}} \qquad (4.3.5)$$

B_i: Konstante (0.054 A $eV^{-1/2}$ für Elemente bzw. 0.096 A $eV^{-1/2}$ für anorg. Verbindungen)

Danach ergeben sich Werte von 1.63 nm für metallisches Kupfer bzw. 2.91 nm für Cu_2O.
Die Atomdichte beträgt für das Metall D_M = 0.14 Mol/cm^3 und für das Oxid 0.084 Mol/cm^3. Für eine elektrochemisch bestimmte Reduktionsladung von 1 $mCcm^{-2}$ ergibt sich bei einem Molvolumen von 23.9 cm^3/Mol eine Oxidschichtdicke von 1.24 nm. Hierbei wurde ein Rauhigkeitsfaktor von 1 für die elektropolierte Kupferoberfläche angenommen.

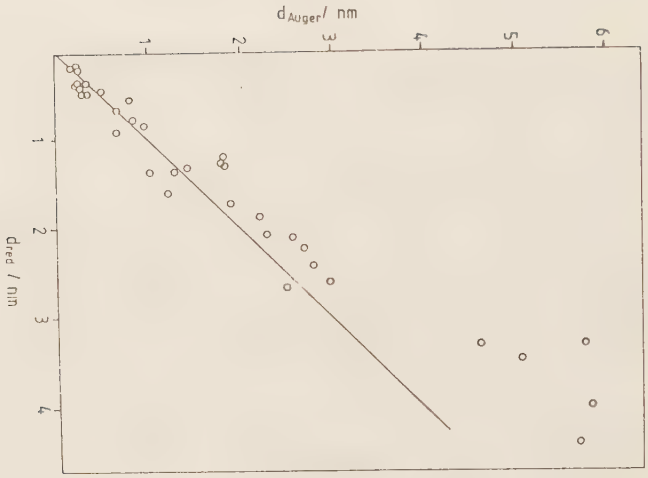


Abb. 4.3.5:

Oxidschichtdicke d_{Auger} von Cu_2O erhalten durch Auswertung des Cu L_3MM-Signals in Abhängigkeit von der Oxidschichtdicke d_{red}, bestimmt durch elektrochemische Oxidreduktion.

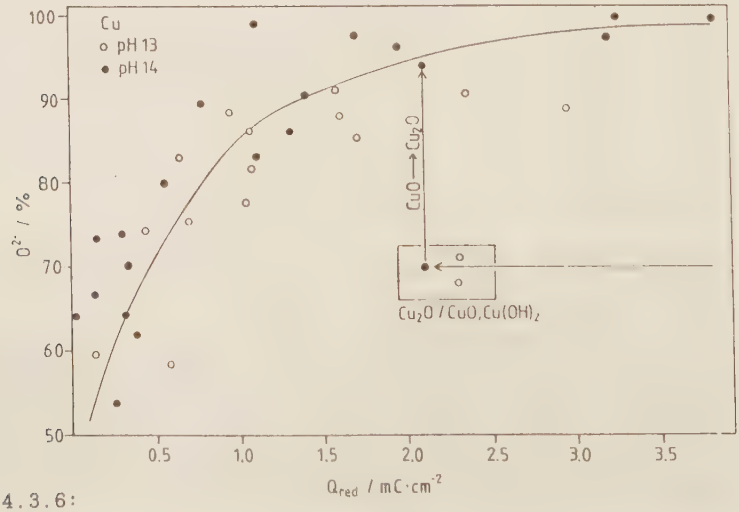


Abb. 4.3.6:

O^{2-}-Gehalt von Cu_2O und einer Duplexschicht (im Kästchen) in Abhängigkeit von der Reduktionsladung.

Der Vergleich der oberflächenanalytisch und der elektrochemisch bestimmten Schichtdickendaten sollte in Abbildung 4.3.5 eine Gerade mit der Steigung 1 ergeben. Das Ergebnis dieses Vergleiches zeigt die Gültigkeit der quantitativen Auswertung des Augersignals. Elektrochemisch reduzierte und gesputterte Kupferproben ergeben beide eine Schichtdicke von 0.1 bis 0.2 nm. Dieses Ergebnis resultiert aus der Unsicherheit der Peakauswertung und nicht durch Oxidation der Probe während des Transfers. Die Abweichung von der 45°-Linie für Oxidschichtdicken d > 2.5 nm kann eine Folge der angenommenen Elektronenausdringtiefe für Cu_2O sein, die wahrscheinlich etwas zu groß ist /109/. Wenn man eine kleinere Ausdringtiefe annimmt, liegen die Werte für größere Schichtdicken auf der Geraden. Dann ergibt sich allerdings für kleinere Schichtdicken eine Abweichung zu größeren Reduktionsladungen. Dieser Effekt kann durch einen unterschiedlichen Einfluß der Oberflächenrauhigkeit erklärt werden, die die Daten der dünneren Oxidschichten stärker beeinflußt als die der dickeren Schichten. Eine andere mögliche Erklärung ist, daß die Dichte des Oxids steigt, wenn wenigstens Teile des Films durch Reduktion von $CuO, Cu(OH)_2$ gebildet wurden. Dieses Verfahren war notwendig zur Bildung dicker Cu_2O-Filme. Die Erklärung stimmt mit dem für dickere Schichten abnehmenden Hydroxidanteil überein.

4.3.5 Der Hydroxidanteil der Oxidfilme

Die quantitative Auswertung des O1s XPS Signals ergibt ein Maß für den Hydroxidgehalt des Oberflächenfilms. In Abbildung 4.3.6 ist der prozentuale Anteil des oxidischen O1s-Signals in Abhängigkeit von der Reduktionsladung dargestellt. Für Reduktionsladungen im Bereich einer Monolage liegt der Hydoxidanteil bei etwa 50 %. In einem Bereich bis etwa 2 $mCcm^{-2}$ steigt der Oxidanteil stark an und erreicht einen Wert von über 90 %, der dann schichtdickenunabhängig ist. Offenbar enthalten nur relativ dünne Schichten, die durch direkte Oxidation gebildet

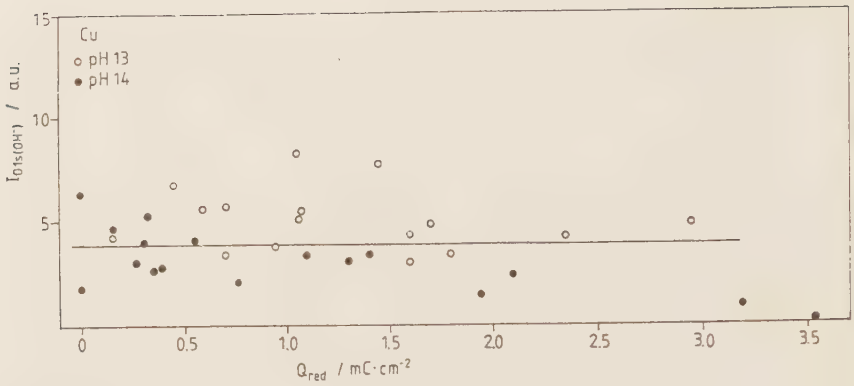


Abb. 4.3.7:

Intensität des Hydroxidanteils des O1s-Signals in Abhängigkeit von der Reduktionsladung.

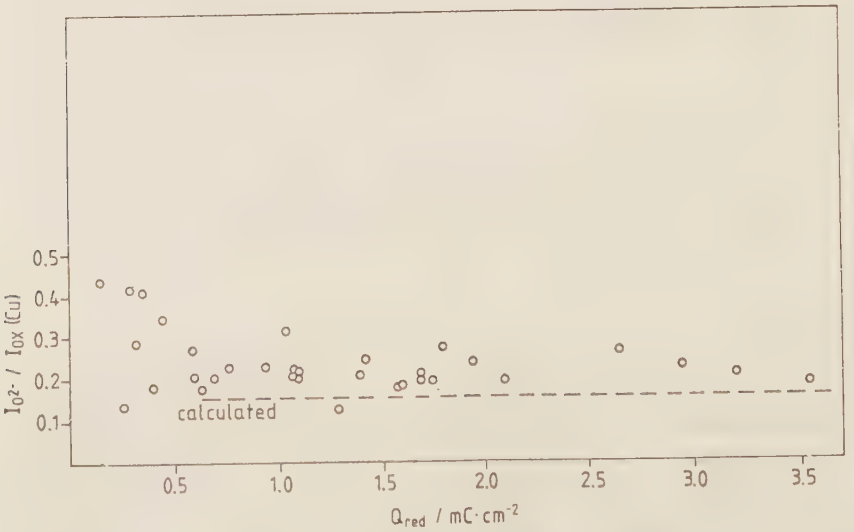


Abb. 4.3.8:

Intensitätsverhältnis des Oxidanteils des O1s-Signals und des Beitrags von Cu_2O zum L_3MM-Signal in Abhängigkeit von der Reduktionsladung; der theoretische Wert nach Gl. (4.3.6) ist durch die gestrichelte Linie dargestellt.

wurden, einen merklichen Anteil an Hydroxid. Dennoch besteht der Hauptanteil des Cu_2O-Films aus Oxid, besonders dann, wenn er durch Anreduktion des Cu(II)-Anteils einer Duplexschicht entstand. Damit verglichen enthalten die Duplexoxidschichten, die bei Bildungspotentialen > 0.8 V entstehen und nicht anreduziert wurden, einen höheren Hydroxidanteil, der wahrscheinlich in erster Linie in der elektrolytseitigen $CuO,Cu(OH)_2$-Schicht lokalisiert ist. Abbildung 4.3.7 zeigt die absolute Intensität des OH-Signals im O1s-Peak, die für Cu_2O-Schichten unabhängig von der Reduktionsladung ist. Es ist vernünftig anzunehmen, daß der Hydroxidanteil des passivierenden Cu_2O-Films in den äußeren Atomlagen in direktem Kontakt mit dem Elektrolyten angesiedelt ist.

Weitere Aussagen über die chemische Natur des Oxidfilms erhält man durch einen direkten Vergleich der Intentsitäten des Oxidanteils des O1s-Signals und des durch Röntgenstrahlung induzierten Cu(I)-Auger-Signals. Da sich die Ausdringtiefe der Elektronen mit ähnlichen kinetischen Energien für die beiden Signale mit ca. 2% Unterschied nicht merklich unterscheidet, führt die Annahme eines einfachen Einschichtenmodells für Cu_2O zu Gleichung (4.3.6):

$$I(O^{2-})/I_{ox}(Cu) = D_{ox}(O^{2-})\sigma_{O1s}/D_{ox}(Cu^{+})\sigma_{Cu,LMM} \quad (4.3.6)$$

Sie enthält nur noch die Atomdichten D und die Photoionisationsquerschnitte σ für das O1s- und das Auger-Signal. Der formale Empfindlichkeitsfaktor für das durch Röntgenstrahlung induzierte Cu-Auger-Signal $\sigma_{Cu,LMM} = 11.7$ ergibt sich aus dem experimentellen Intensitätsverhältnis des Cu-Auger- und des $Cu2p_{3/2}$-XPS-Signals und dessen Photoionisationquerschnitt nach /112/. Mit einem Verhältnis von $D_{ox}(O^{2-})/D_{ox}(Cu^{+}) = 1/2$ für Cu_2O erhält man für die rechte Seite der Gl. (4.3.6) einen Wert von 0.155. Abbildung 4.3.8 vergleicht die experimentellen Intensitätsverhältnisse entspr. Gl. (4.3.5) in Abhängigkeit von der Reduktionsladung

mit dem theoretischen Wert. Die befriedigende Übereinstimmung und die Unabhängigkeit der Werte von der Reduktionsladung unterstützten ebenfalls die Ansicht, daß es sich bei den untersuchten Filmen um Cu_2O handelt. Die Abweichungen und die größere Streubreite bei Reduktionsladungen unterhalb 0.5 $mCcm^{-2}$ sind die Konsequenzen des kleineren Oxidanteils bei diesen Werten und der damit verbundenen Unsicherheit bei der Anfittung des Signals.

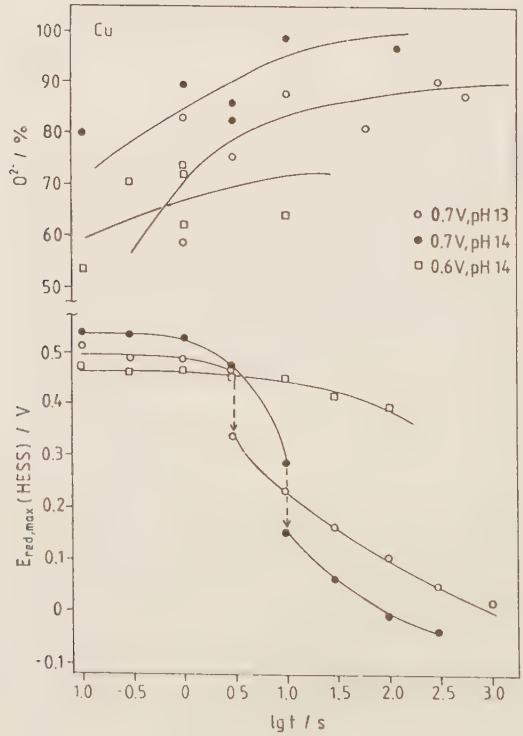


Abb. 4.3.9:

Oxidanteil in Cu_2O (oberer Teil) und Potential des Peakmaximums in der Reduktionsflanke in Abhängigkeit von der Oxidbildungszeit für verschiedene Bildungspotentiale.

Die Abbildung 4.3.9 zeigt in ihrem oberen Teil den Oxidanteil des gebildeten Films in Abhängigkeit von der Oxidbildungszeit für verschiedene Oxidbildungspotentiale, wobei nur die durch direkte Oxidation entstandenen Oxidschichten bei Bildungspotentialen < 0.8 V betrachtet werden. Der untere Teil der Abbildung zeigt die Zeitabhängigkeit der Reduktionspeakmaxima unter Bedingugnen entsprechend Kap. 4.1 und 3.3. Die Abnahme des Hydroxidanteils findet in einem Zeitbereich statt, in dem sich das Maximum des Oxidreduktionspeaks zu kathodischeren Potentialen verschiebt. Offenbar erfolgt der Übergang von einem stärker zu einem schwächer reversibel reduzierbaren Oxid synchron mit dem Verlust von Wasser, d. h. mit dem Übergang von einem hydroxidreichen zu einem stabileren Oxid. Der Übergang erfolgt bei einer höheren sweep-Geschwindigkeit deutlich schärfer (s. Kap. 3.3).

4.3.6 Drehwinkelabhängige Messungen

Nach Gleichung 4.3.4 sollte das Intensitätsverhältnis von oxidischem zu metallischem Signal mit dem Austrittswinkel Θ zunehmen, der gegen die Oberflächennormale angegeben wird. Beispiele für die Drehwinkelabhängigkeit sind in Abbildung 4.3.10 dargestellt.
Für gesputterte und elektrochemisch reduzierte Proben wird erwartungsgemäß keine Drehwinkelabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses beobachtet. Der kleine Wert von < 0.1 wird wahrscheinlich durch die Anfittung des Auger Signals verursacht. Für eine Reduktionsladung von 0.1 $mCcm^{-2}$, was etwa einer halben Monolage Oxid entspricht, wird eine deutliche Änderung des Intensitätsverhältnisses mit O beobachtet, so daß weniger als 1 Monolage Oxid mit Hilfe des Auger Signals detektierbar ist. Der Verlauf der experimentellen Kurven kann durch Gleichung (4.3.4) beschrieben werden, was in Abb. 4.3.10 gezeigt wird. Die Gleichung ist gültig für homogene Oxide auf glatten

Metalloberflächen; Abweichungen können durch eine Oberflächenrauhigkeit verursacht werden.

Diese Untersuchungen zeigten, daß das durch Röntgenstrahlung induzierte Cu-Auger-Signal zur quantitativen Bestimmung von elektrochemisch gebildetem Cu_2O auf einer Cu-Oberfläche benutzt werden kann. Die Benutzung eines geschlossenen Transfersystems und die Gegenwart von hoch gereinigtem Argon als Schutzgas erlauben die Untersuchung von weniger als einer Monolage Oxid, die durch drehwinkelabhängige Experimente detektierbar ist. Der Hydroxidanteil in den Schichten änderte sich im Zeitbereich der oberflächenanalytischen Untersuchungen von ca. 30 Minuten nicht.

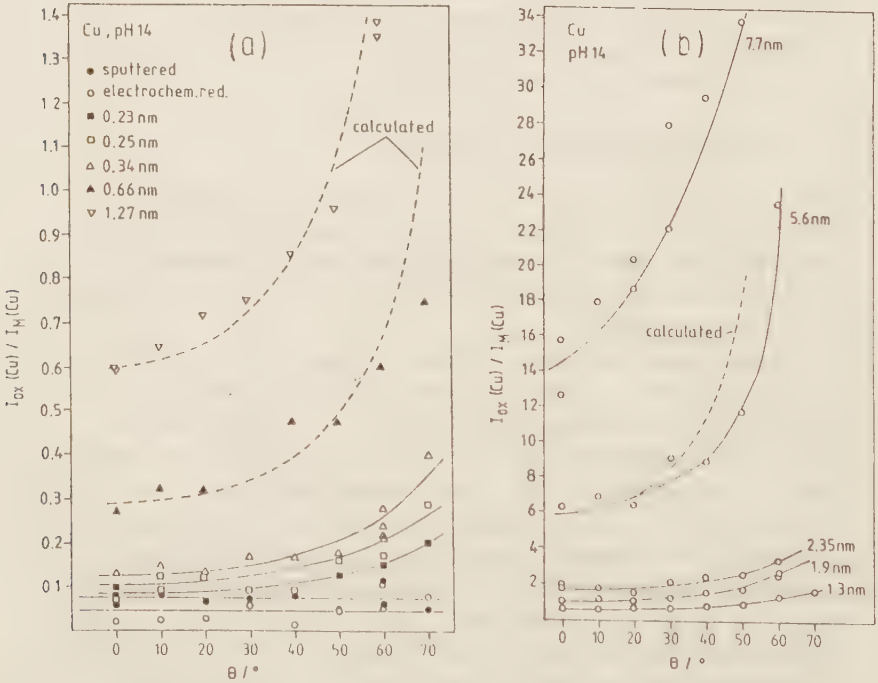


Abb. 4.3.10:
Winkelabhängiges Intensitätsverhältnis für gesputterte und elektrochemisch reduzierte Proben und verschiedene Cu_2O-Schichtdicken. Die gestrichelten Kurven sind nach Gl. (4.3.5) berechnet.

5. Der Einfluß des pH Wertes auf die Oxidbildung

5.1 Einführung

In den Kapiteln 3 und 4.1 sind die Meßergebnisse und die Modellvorstellungen für die Oxidbildung bei den pH-Werten 9 und 14 dargestellt worden. Ausgehend von diesen Überlegungen soll in diesem Kapitel untersucht werden, welche Auswirkungen der pH-Wert auf das Auftreten der verschiedenen Modellbereiche hat.

Dazu werden zunächst der Abbildung 4.1.16a analoge Abbildungen 5.1a - 5.1c für die anderen untersuchten pH-Werte mit dieser verglichen.

Die größte qualitative Ähnlichkeit zu pH 14 besteht bei pH 13 (Abb. 5.1a). Wie bei pH 14 kann man 4 Bereiche unterscheiden. Ein Unterschied ist, daß alle Bereiche zu längeren Zeiten verschoben sind. Der Hochfeldbereich reicht bis 30 - 100 ms.

Im Halbleiterbereich erfolgt die Zunahme von Cu_2O weniger stark ausgeprägt. Dasselbe gilt für die Abschwächung des Korrosionsstromes mit der Zeit. Die Kapazität steigt ab 0.1 s wieder an, allerdings sind die Werte deutlich kleiner als bei pH 14. Der Reduktionspeak II liegt in diesem Bereich ebenso wie bei pH 14 bei einem konstanten Potential, er ist allerdings verglichen mit pH 14 zu tieferen Potentialen verschoben. Die beiden letztgenannten Effekte sprechen für eine Änderung der Eigenschaften der $CuO,Cu(OH)_2$-Schicht, möglicherweise aufgrund eines geringeren Wassergehaltes.

Im dritten Bereich erfolgen ab 10 s die kathodische Verschiebung von Peak II zusammen mit einer Abnahme der Cu_2O- Menge und einer deutlichen Zunahme an $CuO,Cu(OH)_2$. Die Abnahme des Korrosionsstromes am Beginn des Passivbereiches ist nicht ausgeprägt, da i_{corr} schon vorher verglichen mit pH 14 eher gering war.

Bei den pH-Werten 9 und 12 (Abb. 5.1b und c) nimmt lg i_{corr} mit lg t fast über den ganzen Zeitbereich linear ab. Das

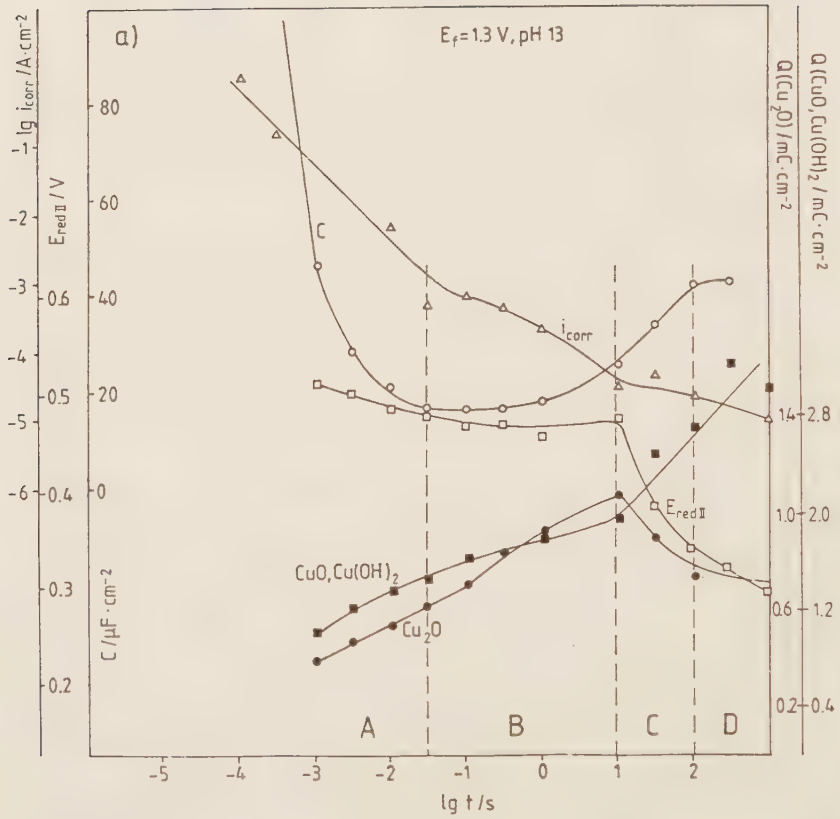


Abb. 5.1a:

Zeitabhängigkeit von C, i_{corr}, dem Reduktionspotential E_{redII} von Peak II und den Reduktionsladungen von Cu_2O und $CuO,Cu(OH)_2$ bei E_f = 1.3 V und pH 13.

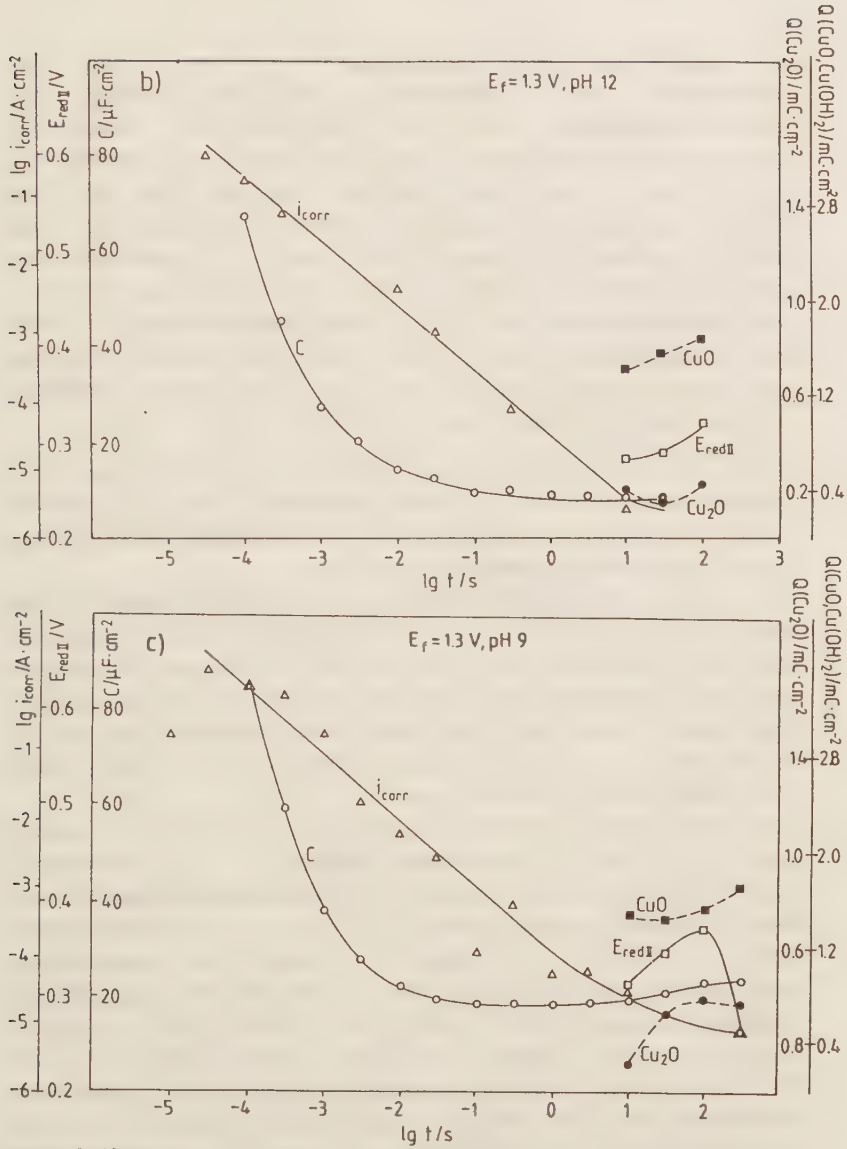


Abb. 5.1b,c:

Zeitabhängigkeit von C, i_{corr}, dem Reduktionspotential E_{redII} von Peak II und den Reduktionsladungen von Cu_2O und CuO,Cu(OH)$_2$ bei E_f = 1.3 V und pH 12 (b) bzw. pH 9 (c).

gilt auch für den Oxidbildungs- und den anodischen Gesamtstrom. Die Peakseparation und ein Anstieg der Elektrodenkapazität, der dem Erreichen des begrenzten Potentialabfalls entspricht, erfolgen erst bei Zeiten ab 10 s. Bis dahin nimmt C ab bzw. ist konstant. Die bei den anderen pH-Werten beobachtete starke Verschiebung des Reduktionspeaks II findet nicht statt. Zusammenfassend betrachtet dehnt sich also der Bereich A mindestens bis 10 s aus. Daran schließt sich gleich der Passivbereich an, ohne daß die Bereiche B und C durchlaufen werden. Damit ähneln die Verhältnisse denen bei pH 14 für niedrige Oxidbildungspotentiale (Abb. 4.1.16c).

Schon ein Vergleich der anodischen Stromtransienten dokumentiert den Einfluß des pH-Wertes. Abb. 5.2 zeigt lg i+/lg t -Darstellungen für die verschiedenen pH-Werte bei einem Oxidbildungspotential von 1.0 V.
Bis etwa 10 ms, im Hochfeldbereich, sind die Unterschiede gering. Für die längeren Zeiten nimmt lg i+ bei pH 9 und 12 weiterhin linear mit lg t ab. Bei pH 14 führt das Erreichen des Halbleiterbereiches ab ca. 30 ms zu einem nahezu konstanten Strom von einigen $mAcm^{-2}$. Der Strom i+ bei pH 13 weicht nach 1 s vom linearen Verlauf ab und behält etwa einen Wert von 0.2 $mAcm^{-2}$ bei.
Diese Abstufung entspricht in etwa den durch die Löslichkeit von Cu(II)-Korrosionsprodukten erwarteten Diffusionsgrenzströme, wobei die Abweichungen möglicherweise durch Übersättigungsphänomene (s. Kap. 4.1) erklärt werden können. Mit den in Kap. 1.1 nach /6/ angegebenen Löslichkeiten und Gleichung (4.1.1) und den dort angegebenen Annahmen ergegeben sich Ströme von $1.22 \cdot 10^{-3}$ Acm^{-2} (pH14), $1.52 \cdot 10^{-5}$ Acm^{-2} (pH13), $1.16 \cdot 10^{-6}$ Acm^{-2} (pH12) und $1.43 \cdot 10^{-9}$ Acm^{-2} (pH9). Für pH 9 und pH 12 sollten eine Korrosion aufgrund der Löslichkeit von Cu(II)-Ionen und ein Oxidwachstum aus der Lösung heraus keine bedeutende Rolle spielen. Beim Übergang von pH 14 zu pH 9 werden durchtretende Cu(II)-Ionen möglicherweise in steigendem Maße

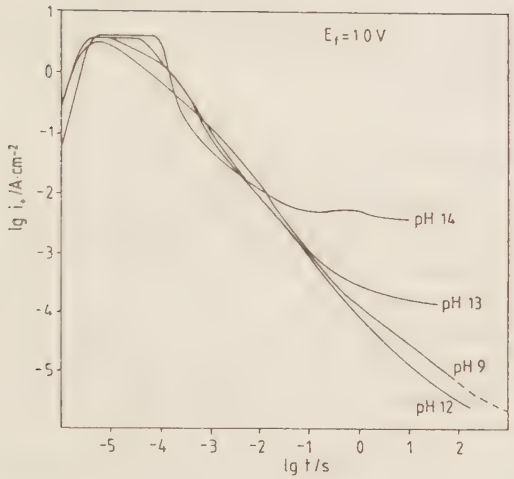


Abb. 5.2:

Doppelt logarithmische Auftragung der anodischen Gesamtstromdichte i+ als Funktion von t für E_f = 1.3 V für die verschiedenen pH-Werte.

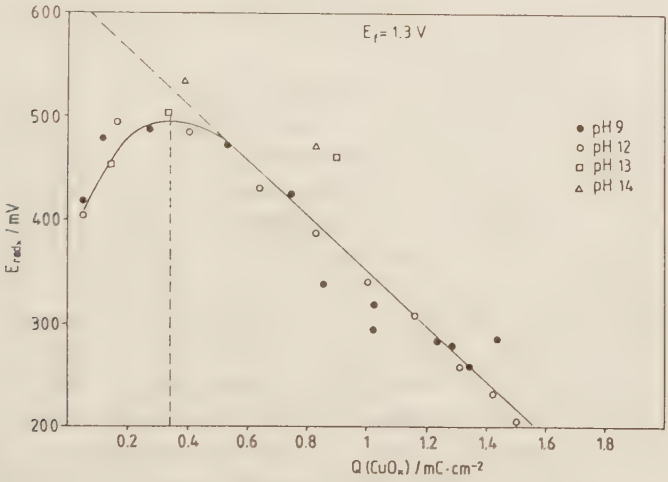


Abb. 5.3:

Abhängigkeit des Reduktionspeakmaximums E_{redx} von der Reduktionsladung Q(CuO_x) bei E_f = 1.3 V für die verschiedenen pH-Werte.

beim Durchtritt und schlechter hydratisiert ausgefällt, da die Löslichkeit abnimmt und immer leichter eine Übesättigung eintreten kann.

5.2 Oxidreduktion

Bei den bisherigen Darstellungen wurde davon ausgegangen, daß sich alle pH-abhängigen Potentiale wie z. B. die thermodynamischen Oxidbildungspotentiale, mit 59 mV pro pH-Einheit verschieben. Deshalb wurde die Wasserstoffelektrode in gleicher Lösung als Bezugspunkt gewählt. Für die Reduktionspeakmaxima von Cu_2O und CuO bei größeren Schichtdicken ist diese regelmäßige Verschiebung bekannt /73/.

Abb. 5.3 zeigt die Schichtdickenabhängigkeit des Reduktionspeakmaximums von CuO_x für E_f = 1.3 V. Es ergibt sich ein etwa linearer Zusammenhang in einem Bereich von 0.4 bis 1.5 $mCcm^{-2}$. Die Werte liegen in einem Potentialfenster von etwa 50 mV bei einer pH Variation von 5 Einheiten. Besonders gute Übereinstimmung besteht bei den pH Werten 9 und 12. Aufgrund der frühen Peakaufspaltung existieren bei pH 13 und 14 wenig Werte.

Die Zunahme des Reduktionspotentials mit abnehmender Reduktionsladung führt zu einem auf Q = 0 extrapolierten Wert von ca. 0.6 V. Der experimentelle Verlauf zeigt für Reduktionsladungen < 0.3 $mCcm^{-2}$ eine Abnahme des Reduktionspotentials mit abnehmender Schichtdicke. Die dünnsten und damit jüngsten Schichten werden bei Potentialen um 450 mV reduziert. Der Übergang zwischen den beiden Abhängigkeiten erfolgt etwa im Bereich einer Monolage. Die oben erwähnte lineare Abnahme des Reduktionspotentials mit zunehmender Reduktionsladung für CuO_x ergibt sich auch bei konstanten Oxidbildungszeiten. Die Kurven für verschiedene Oxidbildungszeiten liegen so dicht beieinander, daß die Größe der Reduktionsladung der bestimmende Faktor für die Lage des Reduktionspeakmaximums sein sollte.

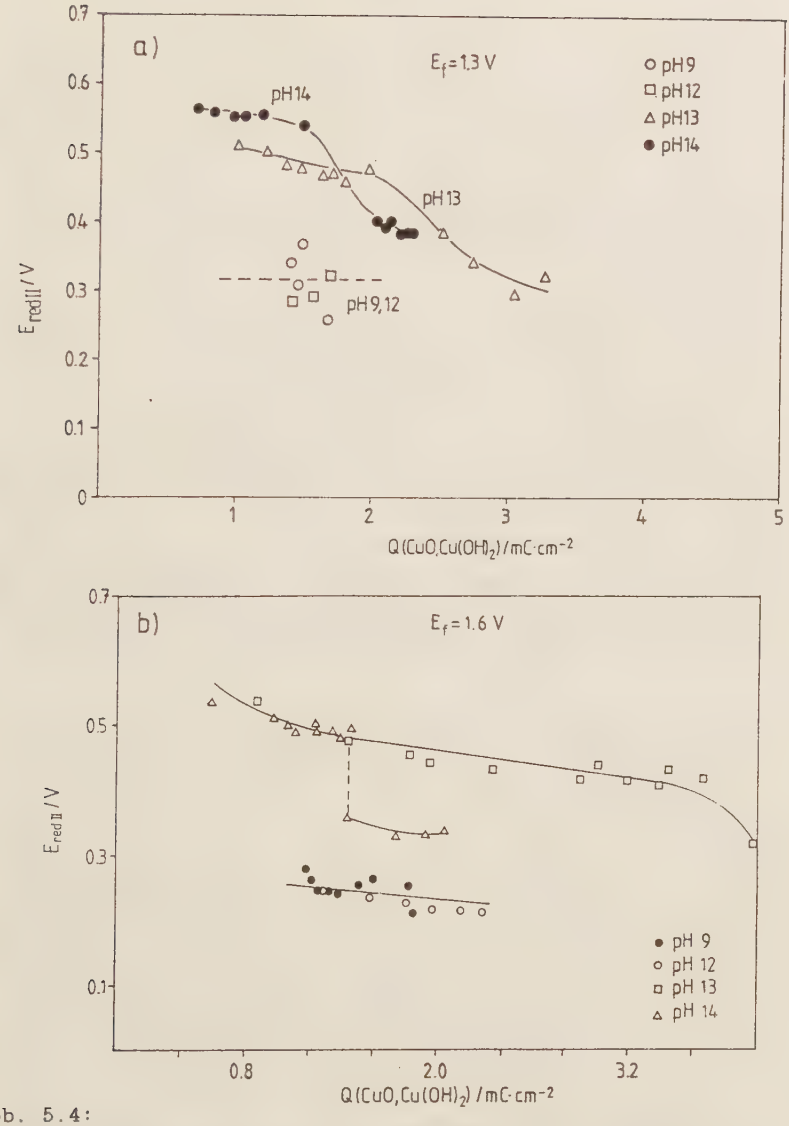


Abb. 5.4:

Abhängigkeit des Reduktionspeakmaximums $E_{red\,II}$ von der Reduktionsladung Q(CuO,Cu(OH)2) für die verschiedenen pH-Werte bei
a) E_f = 1.3 V
b) E_f = 1.6 V

Der entsprechende Zusammenhang für $CuO, Cu(OH)_2$ und für Cu_2O ist aufgrund der durch die schnelle Reduktion faßbaren Peakverschiebungen, der partiellen Aufoxidation von Cu_2O bei höheren pH-Werten und der unterschiedlichen Bildungsmechanismen komplizierter. Zudem bedeuten unterschiedlich lange Oxidbildungszeiten bis zur erstmaligen Peakaufspaltung im Reduktionsspektrum stark unterschiedliche Schichtdicken.
Für den Reduktionspeak II ist für höhere Potentiale eine gewisse Systematik erkennbar (Abb. 5.4). Das Reduktionspotential hängt praktisch nicht von der Schichtdicke ab. Dies gilt für alle Bereiche, wie der Vergleich der Kurven für unterschiedliche pH-Werte zeigt. Bei pH 13 und 14 liegen die Reduktionspotentiale im Halbleiter- und im Inselbereich um etwa 0.25 V anodischer als für pH 9 und 12. Der Übergang in den Passivbereich (Kap. 4.1.6) führt zu einer deutlichen Annäherung an die Reduktionspotentiale bei bei 9 und 12, wobei die Umwandlung bei pH 13 bei größeren Schichtdicken erfolgt.

Wie bei pH 9 hängt das Auftreten einer Peakaufspaltung im Reduktionsspektrum bei allen pH-Werten sowohl von der Unterschreitung einer bestimmten anodischen Stromdichte als auch von der Zeit ab, die das Oxid unterhalb dieser Stromdichte altern kann. Abb. 5.5 zeigt die Potentialabhängigkeit dieser kritischen Stromdichte, die bei einem Oxidbildungspotential vor dem ersten aufgespaltenen Reduktionsspektrum fließt. Zwischen 1.0 und 1.5 V ist sie linear vom Elektrodenpotential abhängig, der b-Faktor beträgt ca. 0.15 V für alle pH-Werte. Mit steigendem pH-Wert nimmt i_{crit} um 3 Zehnerpotenzen zu. Die Werte für pH 9 und 12 unterscheiden sich praktisch nicht.

5.3 Oxidbildung und Korrosion

Aufgrund der Tatsache, daß die für pH 14 diskutierten vier Bereiche der Oxidbildung weder bei allen pH-Werten auftreten

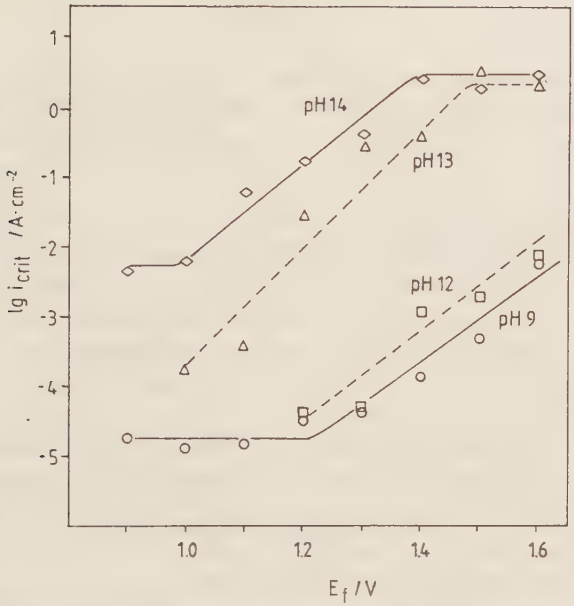


Abb. 5.5:

Anodische Gesamtstromdichten vor der Oxidseparation i_{crit} (angezeigt durch die Peakaufspaltung im Reduktionsspektrum) in Abhängigkeit von E_f für die verschiedenen pH-Werte.

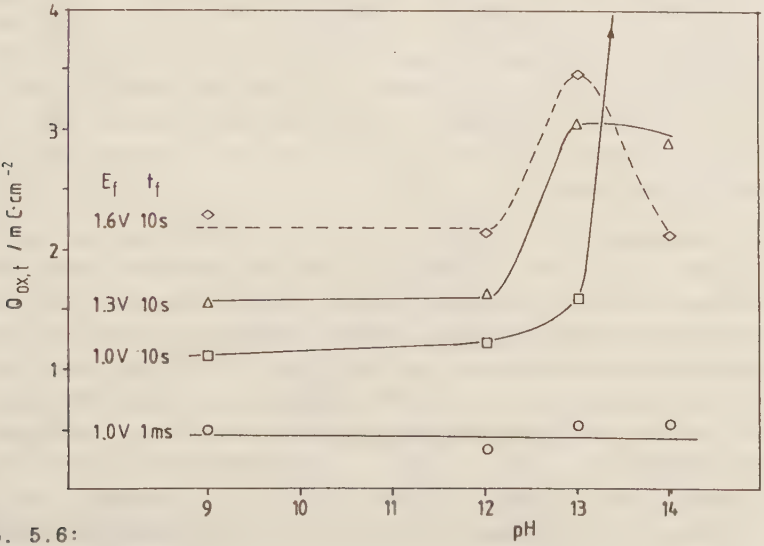


Abb. 5.6:

pH-Abhängigkeit der Gesamtoxidreduktionsladung $Q_{ox,t}$ für verschiedene Kombinationen von E_f und t_f.

noch in gleichen Zeitfenstern durchlaufen werden, ergibt sich ein bereichsweise starker pH-Einfluß auf die Gesamtreduktionsladung $Q_{ox,t}$, der in Abb. 5.6 dargestellt ist.

Nur im Hochfeldbereich, in dem in erster Linie CuO_x gebildet wird, kann der Einfluß des pH-Wertes vernachlässigt werden. Dieser Bereich ist in den Kap. 4.1.6 und 5.1 näher festgelegt. Er erstreckt sich bei niedrigen Potentialen und bei pH 9 und 12 auch bei höheren Potentialen über größere Zeitbereiche Abb. 5.6 zeigt als Beispiel $Q_{ox,t} = Q_x$ für E_f = 1.0 V und t_f = 1 ms.
An den Hochfeldbereich schließt sich für höhere pH-Werte der Halbleiterbereich an. Die in Kap. 4.1.6 beschriebenen Effekte in diesem Bereich sind für pH 14 besonders ausgeprägt, deshalb steigt $Q_{ox,t}$ für E_f = 1.0 V und t_f = 10 s ab pH 12 stark mit dem pH-Wert an.
Mit höheren Elektrodenpotentialen und bei konstantem t_f verschiebt sich die maximal erreichte Reduktionsladung zu pH 13, da hier der Passivbereich später als bei pH 14 einsetzt, wie ein Vergleich von Abb. 5.1a und 4.1.16 zeigt. Verglichen mit E_f = 1.0 V variiert $Q_{ox,t}$ nicht mehr so stark mit dem pH, für pH 14 und 1.6 V werden in etwa die Werte für pH 9 und 12 wieder erreicht. Dies ist eine Folge der im Passivbereich bei höheren pH-Werten zeitunabhängigen Reduktionsladung.

Der Vergleich von Meßgrößen bei konstanten Parametern wie z. B. dem Oxidbildungspotential, der Bildungszeit oder der Reduktionsladung liefert zum Teil Werte, die aus verschiedenen Wachstumsbereichen stammen und sich deshalb stark voneinander unterscheiden. Dies wird auch durch Abb. 5.7 dokumentiert. Der Hochfeldbereich sollte bei allen pH-Werten und Bildungspotentialen bis 1 ms andauern. Entsprechend sind die Unterschiede in der Potentialabhängigkeit von Q_x gering. Die Zunahme erfolgt linear mit steigendem E_f bis 1.2 V. Für höhere Potentiale

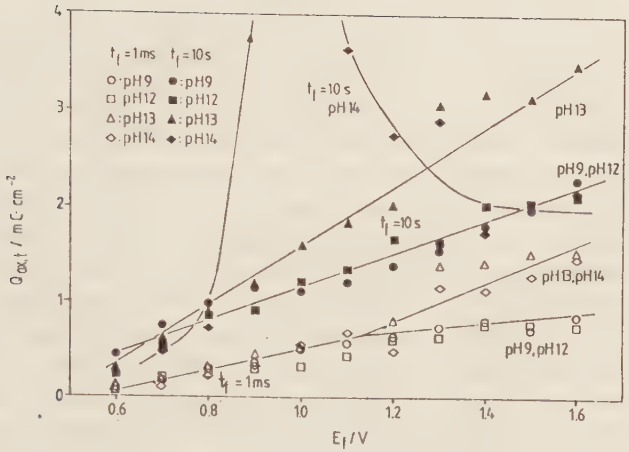


Abb. 5.7:

Potentialabhängigkeit von $Q_{ox,t}$ für verschiedene Kombinationen von pH und t_f.

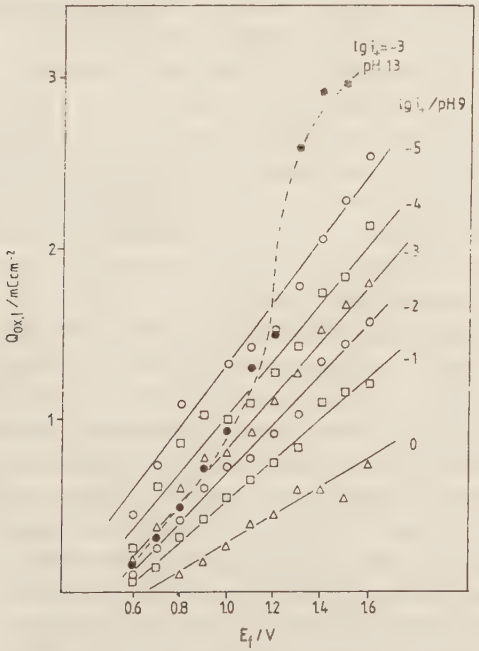


Abb. 5.8:

Potentialabhängigkeit von $Q_{ox,t}$ für konstante anodische Gesamtströme bei pH 9 (durchgezogen) und bei 1 mAcm^{-2} bei pH 13 (gestrichelt).

weicht der Verlauf für pH 13 und 14 von dem für pH 9 und 12 ab.

Bei längeren Zeiten nimmt bei den pH-Werten 9 und 12 $Q_{ox,t}$ linear mit E_f über den ganzen Potentialbereich zu. Die Werte für pH 13 weichen von dieser Geraden etwa ab 0.9 V ab, einem Potential am Beginn des Halbleiterbereichs. Das ändert sich auch für die höheren Potentiale nicht, da die Umstrukturierung bei pH 13 erst bei t > 30 s geschieht. Bei pH 14 ist der Halbleiterbereich bei mittleren Potentialen am stärksten ausgeprägt. Das verstärkte Wachstum von Cu_2O und die Korrosion und Rückfällung von Cu(II)-Spezies (vergl. Kap. 4.1.6 und /29/) finden bei t_f = 10 s noch statt und die $CuO,Cu(OH)_2$-Inseln wachsen nicht zusammen. Der Übergang in den Passivbereich geschieht bei höheren Potentialen bei immer kürzeren Zeiten, die Reduktionsladungen für die verschiedenen pH-Werte nähern sich einander an.

Für den Hochfeldbereich sollte ein linearer Zusammenhang zwischen der Schichtdicke (Reduktionsladung) und dem Potentialabfall in der Schicht bestehen (Gl. (3.3.3)), wenn man die Werte für konstante Ionenströme durch die Schicht entsprechend einer konstanten Feldstärke im Oxid vergleicht. Der Korrosionsstrom ist hier deutlich kleiner als der Schichtbildungsstrom, so daß letzterer im wesentlichen den anodischen Gesamtstrom ausmacht.

Diesem linearen Zusammenhang entsprechen die experimentellen Ergebnisse bei den pH-Werten 9 und 12 für Stromdichten zwischen 1 und 10^{-5} Acm^{-2}, die für pH 9 in Abb. 5.8 dargestellt sind. Für die niedrigsten Ströme ist der Korrosionseinfluß nicht mehr zu vernachlässigen. Bei diesen pH-Werten setzt sich die Linearität auch zu Kombinationen von Potential und Zeit fort, für die eine Aufspaltung in den zugehörigen Reduktionsspektren beobachtet wird. Der Potentialabfall pro $mCcm^{-2}$ Oxidschicht nimmt von 1.2 auf 0.4 V ab. Wenn man auf $Q_{ox,t}$ = 0 extrapoliert, erhält man Wertepaare für Strom und Potential, die in etwa einer Tafelbeziehung gehorchen. Das entspricht der Oxidbildung auf

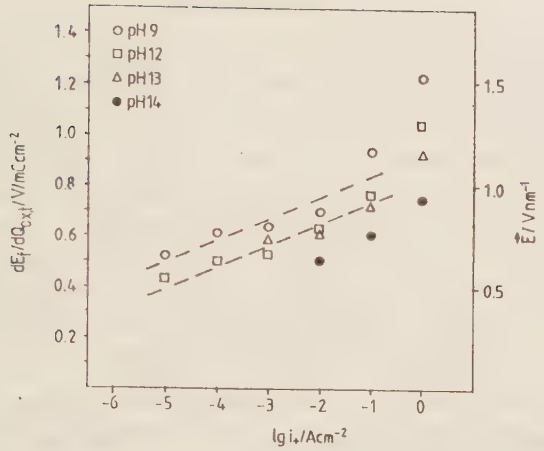


Abb. 5.9:

Reziproke Steigungen aus Abb. 5.8 und analogen Darstellungen für die anderen pH-Werte in Abhängigkeit von lg i+. Die Feldstärken der rechten Skala wurden mit dem Molvolumen von Cu2O berechnet.

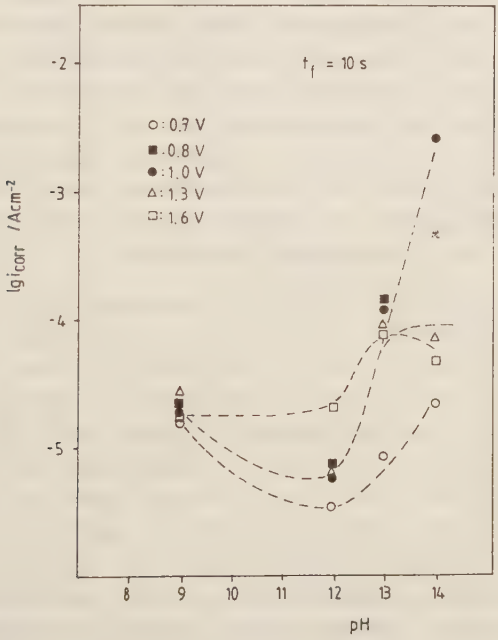


Abb. 5.10:

pH-Abhängigkeit der Korrosionsströme für verschiedene Oxidbildungspotentiale nach t_f = 10 s.

einer schichtfreien Elektrode und damit kinetischen Parametern der Schichtbildung unbeeinflußt von einer Ionenwanderung durch eine Barriere.

Bei pH 13 und bei pH 14 deutet sich das Ende des Hochfeldbereiches durch eine deutlich schwächere Abhängigkeit des anodischen Gesamtstromes von der Reduktionsladung an (s. Kap. 4.1), in der Abbildung 5.8 ausgedrückt durch eine stärkere Zunahme von $Q_{ox,t}$ mit E_f ($i_+ = 1$ mAcm^{-2}, pH 13). Dies kann fast zu einer Unabhängigkeit von i_+ von $Q_{ox,t}$ führen (Halbleiterbereich).

Für den Hochfeldbereich lassen sich aus dem linearen Bereich der Auftragungen Steigungen ablesen. Trägt man nun die reziproken Steigungen wie in Abb. 5.9 über lg i_+ auf, so sollte eine Extrapolation auf die Feldstärke 0 einen Wert für die Austauschstromdichte ergeben. Die Extrapolation führt etwa zu einem Wert von 10^{-10} Acm^{-2}. Die in der rechten Skala der Abbildung angegebenen Feldstärken wurden mit dem Molvolumen für Cu_2O berechnet. Der damit begangene Fehler sollte nicht groß sein, da Cu_2O in einem Teil seiner Eigenschaften mit CuO_x übereinstimmt und der Zahlenwert für das Molvolumen von Cu_2O zwischen denen für CuO und $Cu(OH)_2$ liegt. Wichtiger als der absolute Zahlenwert der Feldstärke ist die Tatsache, daß die Werte für die verschiedenen pH-Werte nicht stark voneinander abweichen.

Wenn man wie in Abb. 5.10 die Korrosionsströme nach 10 s bei verschiedenen Potentialen für die vier untersuchten pH-Werte miteinander vergleicht, stellt man wiederum einen starken pH-Einfluß fest. Zu diesem Zeitpunkt sind wahrscheinlich keine quasistationären Bedingungen erreicht, aber die hohen anodischen Ströme bei mittleren Potentialen und höheren pH-Werten gestatteten dort keine längere Meßzeit. Bei der Beurteilung sind die gleichen Punkte wie bei Abb. 5.6 und 5.7 zu berücksichtigen. Für 0.7 V sollte bei allen pH-Werten der Hochfeldbereich noch gültig sein. Die Korrosionsstöme liegen um 10 µAcm^{-2}. Bei mittleren Potentialen steigt der

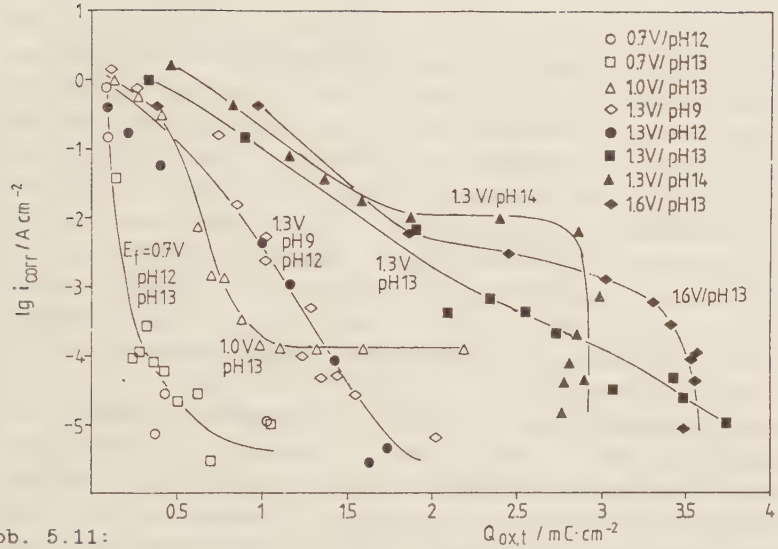


Abb. 5.11:

Korrosionsstromdichten für verschiedene Kombinationen von pH und E_f als Funktion von $Q_{ox,t}$.

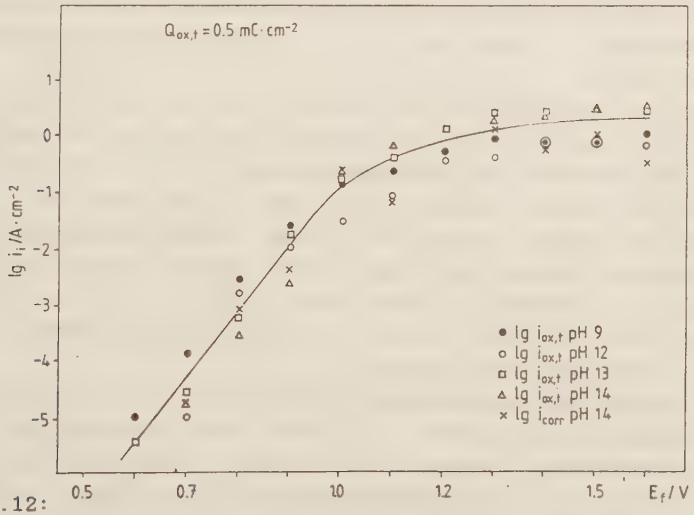


Abb. 5.12:

Tafelauftragung für den Oxidbildungsstrom $i_{ox,t}$ bei den verschiedenen pH-Werten und für i_{corr} bei pH 14 bei einer konstanten Reduktionsladung von 0.5 mCcm^{-2}.

Korrosionsstrom für pH 13 und 14 wegen des Halbleiterbereiches stark an. Für höhere Potentiale wird bei pH 14 der Passivbereich erreicht. Bei pH 9 und 12 wirken die Oxidschichten im gesamten Bereich gut passivierend. Bei pH 13 erfolgt die Oxidumwandlung später als bei pH 14, der maximale Korrosionsstrom liegt allerdings in der Größenordnung von 0.1 $mAcm^{-2}$ und weicht deshalb kaum von den übrigen Werten ab. Grundsätzlich scheint die Korrosion bei pH 12 bei jedem Potential verglichen mit den anderen pH-Werten minimal zu sein. Die beobachteten Reduktionsladungen weichen besonders im Vergleich zu pH 9 nicht signifikant ab.

Erwartungsgemäß wird auch die Schichtdickenabhängigkeit der Ströme stark von dem gerade durchlaufenen Oxidbildungsbereich beeinflußt. Abb. 5.11 zeigt dies für die Abhängigkeit von lg i_{corr} von $Q_{ox,t}$. Diagramme dieser Art ermöglichen die Erstellung von Tafeldiagrammen für konstante Reduktionsladung (s. u.).

Für tiefe Potentiale wird ein hyperbelähnlicher Verlauf beobachtet, der einem Hochfeldmechanismus mit proportionalen Feldstärken in der Oxid- und in der Helmholtzschicht entspricht.

Für E_f = 1.3 V weichen pH 13 und 14 stark von pH 9 und 12 ab. Die Korrosionsströme sind deutlich höher und hängen weniger stark von der Reduktionsladung ab. Beim Übergang in den Passivbereich nimmt bei pH 14 $Q_{ox,t}$ nicht mehr zu. Dies führt zu einem starken Abfall des Korrosionsstromes bei konstanter Reduktionsladung. Dieser Effekt ist bei pH 13 nicht so ausgeprägt, wird aber z.B. für E_f = 1.6 V beobachtet. Für ein Verständnis der Tafeldiagramme sind diese Zusammenhänge wichtig.

Für kleine Reduktionsladungen befindet sich die Oxidbildung im Hochfeldbereich. Abb. 5.12 zeigt das Tafeldiagramm für die Oxidbildung bei $Q_{ox,t}$ = 0.5 $mCcm^{-2}$. Der Einfluß des pH-Wertes ist erwartungsgemäß gering. Der lineare Bereich

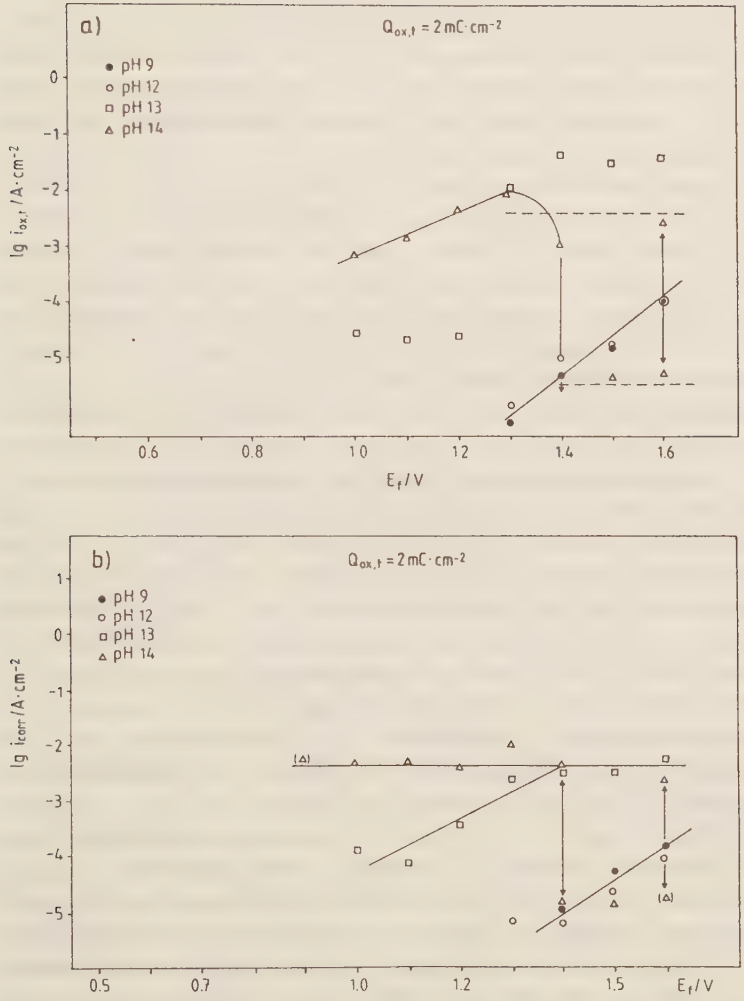


Abb. 5.13:

Tafelauftragungen bei einer konstanten Reduktionsladung $Q_{ox,t}$ = 2 mCcm⁻² für die verschiedenen pH-Werte
a) Gesamtoxidbildungsstrom $i_{ox,t}$
b) Korrosionsstrom i_{corr}.

erstreckt sich bis fast auf 1 Acm^{-2}. Der Korrosionsstrom, angedeutet für pH 14, verhält sich analog.

Bei höheren Reduktionsladungen sind bei einem Vergleich die unterschiedlichen Mechanismen zu berücksichtigen. Dies trifft nicht nur auf die pH-Werte sondern auch auf die Bildungspotentiale bei einem pH-Wert zu. Dies ist bei mittleren Reduktionsladungen besonders ausgeprägt. Deshalb zeigen die Abb. 5.13a und b Tafeldiagramme für die Oxidbildung und die Korrosion bei 2 $mCcm^{-2}$, einer relativ großen Reduktionsladung. Für pH 9 und 12 nimmt sowohl bei der Oxidbildung als auch bei der Korrosion lg i linear mit E_F zu. Die Unterschiede in den Stromdichten für die beiden pH-Werte sind nicht signifikant.

Bei pH 14 wird bis 1.3 V der Inselbereich nicht verlassen. Dies führt zu einer, verglichen mit pH 9 und 12, wesentlich höheren Oxidbildungsstromdichte, die potentialabhängig ist. Aufgrund des konstanten Potentialabfalls in der Helmholtzschicht für diesen Bereich ist der Korrosionsstrom groß und potentialunabhängig. Beim Übergang in den Inselbereich nehmen die Ströme wie in Abb. 5.11 gezeigt und in Kap. 4.1 diskutiert, bei konstanter Reduktionsladung ab. Dieser Effekt ist in den Abbildungen auch dann durch einen Pfeil symbolisiert, wenn er nicht genau bei der betrachteten Reduktionsladung erfolgte. Oxidbildungs- und Korrosionsströme bewegen sich dann in der Größenordnung für pH 9 und 12.

Die Werte für pH 13 weichen davon insofern ab, als daß hier die $CuO,Cu(OH)_2$-Inseln zu größere Dicke anwachsen (vergl. Abb. 5.1a) und eher Oxidcharakter aufweisen. Der Bereich konstanter Reduktionsladung wird erst bei dickeren Schichten und längeren Zeiten erreicht. Die Ströme behalten deshalb bei hohen Potentialen ihren Wert bei. Anders als bei pH 14 stammen die Werte aus dem Hochfeld- und aus dem Halbleiterbereich.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß das in Kap. 3 begonnene und in Kap. 4.1 bei den Untersuchungen bei pH 14 wesentlich erweiterte Modell bei allen untersuchten pH-Werten anwendbar ist.
Der Hochfeldbereich wird bei allen pH-Werten beobachtet. Für die übrigen Bereiche gilt das Modell mit folgenden Änderungen:
Aufgrund der mit abnehmendem pH abnehmenden Löslichkeit der Cuprat-Ionen erfolgt bei pH < 14 die Bildung von $CuO,Cu(OH)_2$ wahrscheinlich in stärkerem Maße durch direkte Bildung während des Durchtrittes mit geringerem Wassergehalt.
Der Halbleiterbereich tritt nur noch bei pH 13 und 14 auf. Die $CuO,Cu(OH)_2$-Schicht bei pH 13 hat andere Eigenschaften als bei pH 14. Sie wurde aufgrund der geringeren Löslichkeit eher während des Durchtritts in den Elektrolyten gefällt und bedeckt die Elektrode flächiger. Die Entwässerung kann also auch durch das elektrische Feld begünstigt sein. Es liegt keine freie Cu_2O-Oberfläche vor, der Potentialabfall verteilt sich von Anfang an auf Cu_2O und $CuO,Cu(OH)_2$. Deshalb steigt bei höheren Potentialen die Cu_2O-Menge intermediär nicht mehr stark an und ist insgesamt eher geringer. Bei der Elektrodenkapazität fällt auf, daß das Kapazitätsminimum in Abb. 5.1a ausgeprägter ist als für pH 14 (Abb. 4.1.16a), dem $CuO,Cu(OH)_2$ also dielektrische Eigenschaften zuzuordnen sind. Der Anstieg bzw. die Konstanz von C kann bei allen pH-Werten durch die zunehmende Ausbildung einer Bandstruktur im Oxid erklärt werden. Die übrigen Effekte sind bei pH 9 und 12 aufgrund der Löslichkeitsverhältnissen von untergeordneter Bedeutung, entscheidend sind hier die begrenzten Potentialabfälle in den Oxiden.
Unklar ist, warum insbesondere der Bereich C bei pH 13 später und bei größeren $CuO,Cu(OH)_2$-Mengen einsetzt. Eine alternative Deutungsmöglichkeit ist, daß es sich um die Umwandlung von amorphen in kristallinere Oxidschichten

handelt, die Zeit benötigen. Die beobachteten Effekte entsprechen qualitativ denen bei pH 14.
Im Passivbereich stimmen die Eigenschaften der Oxidschichten unabhängig vom pH weitgehend miteinander überein.

6. Ein Ersatzschaltbild für die Duplexoxidschicht auf Kupfer

6.1 Diskrepanz zwischen konventionellen Ersatzschaltbildern und elektrochemischen Systemen

Bisher wurde die Impedanz von Halbleiterelektroden und von halbleitenden Oxidfilmen auf Metallen mit konventionellen Ersatzschaltbildern analysiert /113-118/, die dem in der Abbildung 6.1a gezeigten ähneln. Dieses Ersatzschaltbild enthält die Kapazität C_H der Helmholtzschicht und die Kapazität C_{sc} der Raumladungsrandschicht im Halbleiter.
In verfeinerten Ersatzschaltbildern wird der kapazitive Beitrag von Oberflächenzuständen C_{ss} berücksichtigt.
Die ionische und elektronische Leitfähigkeit wird durch die Widerstände R_{sc} des Halbleiters und den Durchtrittswiderstand R_D durch die Doppelschicht simuliert, die parallel zu den Kondensatoren geschaltet sind.
Für ein spezielles System bei einem konstanten Elektrodenpotential kann das Ersatzschaltbild erfolgreich zur Interpretation der Frequenzabhängigkeit eingesetzt werden.

Selbst kompliziertere Systeme wie z. B. Mehrfachoxidschichten, die durch anodische Abscheidung von Eisenhydroxidschichten auf Goldoxidfilme entstanden sind, lassen sich so beschreiben /119/. Abb. 6.1.b zeigt ein typisches Ersatzschaltbild für solche Duplexoxid- oder Mehrfachoxidschichten. Die Gesamtelektrodenkapazität ergibt sich nach Gleichung (3.2.3):

$$1/C_t = 1/C_1 + 1/C_2 + 1/C_H \qquad (3.2.3)$$

Eine detailliertere Analyse der Oxidfilme wie zum Beispiel für das passive Eisen /90/ muß nicht nur die Frequenz-, sondern auch die Potentialabhängigkeit der Elektrodenkapazität berücksichtigen. Wenn man einfache Annahmen über die Vernachlässigbarkeit der anderen Beiträge macht, wie z. B. die Abschätzung $C_H >> C_{ox}$ für den

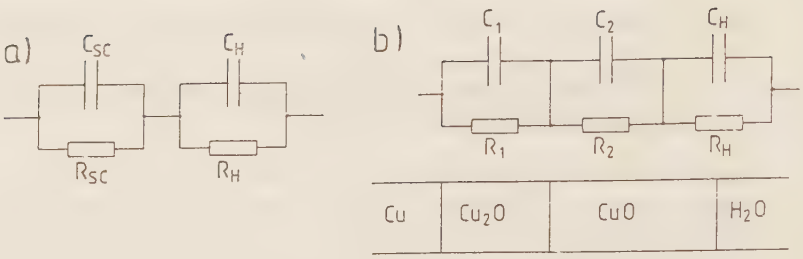


Abb. 6.1:

Konventionelles Ersatzschaltbild für
a) eine Halbleiterelektrode und
b) einen Mehrschichtenoxidfilm

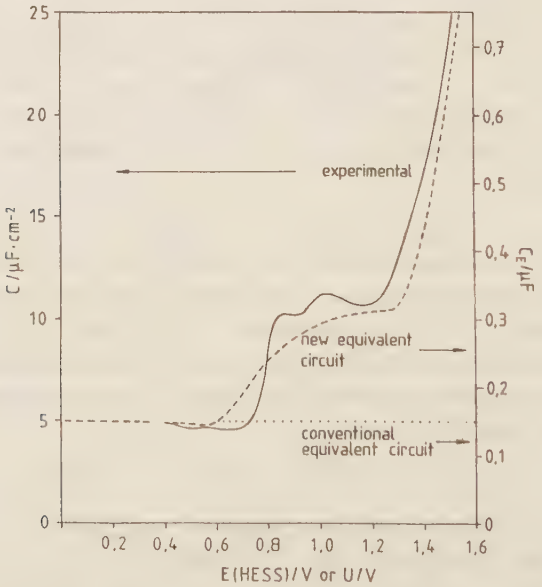


Abb. 6.2:

Die Kapazität einer passiven Kupferelektrode bei pH 12 (durchgezogene Kurve, linke Skala) in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential (HESS), eines konventionellen Ersatzschaltbildes (gepunktet, rechte Skala) und des neu entwickelten Ersatzschaltbildes (gestrichelt, rechte Skala) in Abhängigkeit von der angelegten Spannung.

Isolatorbereich, kann man den experimentellen Verlauf der Kapazitäts Spannungskurven beschreiben. Für den Fall der Inversionsschicht wurde der Beitrag der Kapazität C_{ox} stillschweigend vernachlässigt: $C_{ox} >> C_H$. Dies entspricht einem verschwindenden Potentialabfall $\Delta\varphi_{ox}$ im Oxid. Dieses Verfahren ist nicht korrekt, da das anodische Oxidwachstum zeigt, daß der Potentialabfall im Oxid mit etwa 1 V fast konstant, aber nicht vernachlässigbar ist.

Der Passivfilm auf Kupfer besteht, wie in Abbildung 6.1.b schematisch dargestellt, aus Cu_2O und $CuO,Cu(OH)_2$. In beiden Schichten existiert ein begrenzter Potentialabfall (vergl. Kap.3), und beide Filme haben unterhalb dieser Begrenzung kleine Kapazitäten.
Unter Vernachlässigung dieser begrenzten Potentialabfälle erwartet man in Übereinstimmung mit Gleichung (3.2.3) eine Abhängigkeit der Elektrodenkapazität von den Oxidschichtdicken $C = f(d_{ox1}, d_{ox2})$, die nicht vom Elektrodenpotential abhängen sollte, dargestellt durch die gepunktete Linie in Abb. 6.2, bzw. mit steigendem Elektrodenpotential aufgrund der größeren Schichtdicken abnehmen sollte. Diese Potentialunabhängigkeit wird auch mit konventionellen Ersatzschaltbildern erhalten
Sie steht in klarem Widerspruch zum experimentellen Ergebnis (durchgezogene Linie in Abb. 6.2), das einen starken Kapazitätsanstieg bei etwa 0.7 und oberhalb 1.2 V zeigt.

Deshalb wurden bei dem weiterentwickelten Ersatzschaltbild die spezielle elektronische Struktur des Passivfilms und die Begrenzungen der Potentialabfälle $\Delta\varphi_{ox}$ berücksichtigt. Das Ziel war, wenigstens eine qualitative Übereinstimmung zwischen den C(E)-Kurven an elektrochemischen Systemen und am Ersatzschaltbild zu erhalten. Dies soll für das passive Kupfer als Beispiel gezeigt werden.
Ein Ersatzschaltbild für ein solches System kann nicht durch die Verwendung von linearen Bauteilen allein realisiert werden. Üblicherweise benutzte Ersatzschaltbilder bestehen

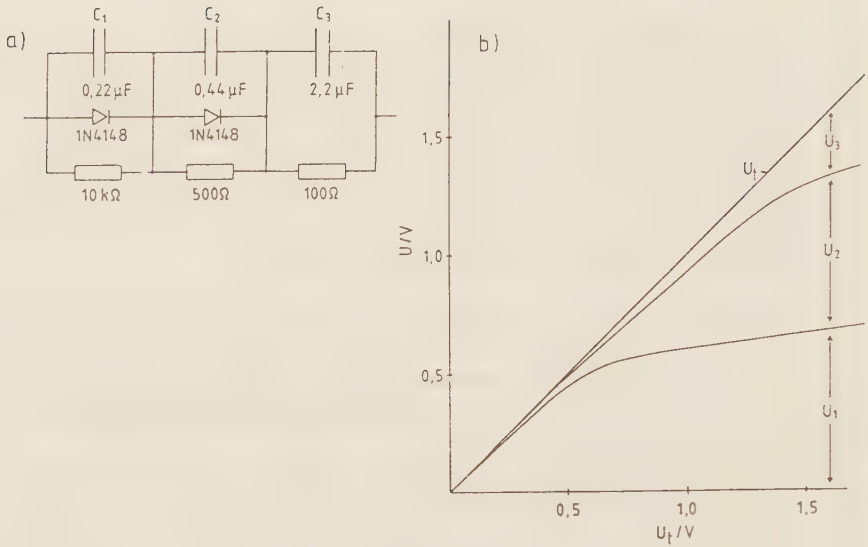


Abb. 6.3:

a) Ersatzschaltbild für den Passivfilm auf Kupfer mit parallelgeschalteten Dioden zur Simulation der begrenzten Potentialabfälle in den Oxiden
b) der Potentialabfall an verschiedenen Stellen des Ersatzschaltbildes aus Abb. 6.3a gemessen in Abhängigkeit von der angelegten Spannung.

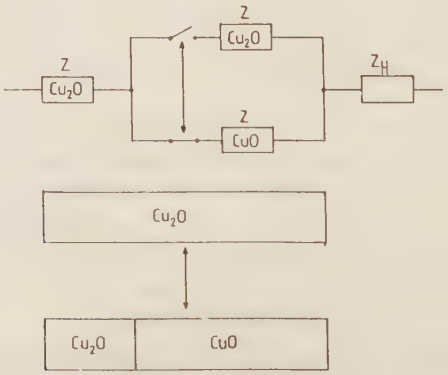


Abb. 6.4:

Zur Erklärung der Simulation der Kapazitätsstufe bei 0.8 V.

aus Kondensatoren in Reihenschaltung und Widerständen (Abb. 6.1). Der Potentialabfall an den Kondensatoren steigt immer linear mit dem Elektrodenpotential an. Eine Abweichung von der Proportionalität ist unmöglich und die experimentell gefundene Potentialabhängigkeit kann nicht simuliert werden.

6.2 Das Ersatzschaltbild mit parallel geschalteten Dioden

Die Diode ist ein einfaches elektronisches Bauelement, das einen begrenzten Potentialabfall simulieren kann. Bei niedrigen Potentialen unterhalb der Schwellspannung ist ihr Widerstand hoch. Bei höheren Spannungen wird die Elektrode leitfähig und der Potentialabfall ist auf den Wert der Schwellspannung begrenzt. Ein Ersatzschaltbild mit Dioden sollte sich wie die Oxidschichten auf Kupfer oder Eisen verhalten. Das Ziel bei der Erstellung eines solchen Schaltkreises war es, die Gültigkeit des Modelles zu zeigen und nicht, ein perfektes Abbild der elektronischen Eigenschaften einer passiven Elektrode zu erzeugen.
Jede Oxidschicht wird durch einen Kondensator, eine Diode und, falls erforderlich, durch einen parallel geschalteten Widerstand dargestellt (Abb. 6.3a). Der Kondensator repräsentiert die Kapazität der Oxidschicht, die als reines dielektrisches Medium ohne merkliche Raumladung angenommen wird. Die Diode und der parallel geschaltete Widerstand simulieren die ionische und elektronische Leitfähigkeit des Oxids. Zur Realisierung verschiedener elektronischer Eigenschaften der Oxidschichten in Duplexfilmen können unterschiedliche parallel geschaltete Widerstände verwendet werden.

6.3 Vergleich zwischen Erstzschaltbild und elekrochemischem System

Zur Erklärung der experimentellen Werte der Potentialabhängigkeit der Elektrodenkapazität von passivem Kupfer (Abb. 6.2) wurde das in Abb. 6.3a gezeigte

Ersatzschaltbild verwendet. Die Kondensatoren C_1, C_2 und C_3 entsprechen beim Kupfer der Cu_2O-, der $CuO,Cu(OH)_2$- und der Helmholtzschicht. Die Schwellspannung der Dioden von ca. 0.7 V ähnelt den begrenzten Potentialabfällen von ca. 0.5 V in den Oxiden Die Kapazität des Ersatzschaltbildes wurde wie in Kap. 2.2 beschrieben mit der Lock-in Technik bei einer Frequenz von 1 kHz bestimmt. In Abb. 6.2 ist die resultierende Kapazität in Abhängigkeit vom Gesamtpotentialabfall als gestrichelte Linie dargestellt. Für niedrige Potentiale ist die Kapazität gering. Sie steigt bei ungefähr 0.6 V an; ein weiterer Anstieg wird bei ungefähr 1.3 V beobachtet.

Die elektrochemischen Experimente wurden bei 25°C bei pH 12 (1 m $NaClO_4$ + 0.01 m NaOH) durchgeführt. Der Elektrolyt wurde mit Stickstoff gespült. Alle Elektrodenpotentiale werden gegen die Wasserstoffelektrode in gleicher Lösung (HESS) angegeben.

Die experimentelle Kapaziätskurve wurde nach einer speziellen Vorbehandlung gemessen. Die Kupferoxide wurden durch eine potentiodynamische Oxidationsflanke von 0 bis 1.6 V gebildet. Die Gesamtschichtdicke beträgt dann unter der Voraussetzung, daß nur Cu_2O und CuO vorliegen, 3.4 nm. In der folgenden Reduktionsflanke von 1.6 bis 0.4 V wird die Duplexschicht zu einer Cu_2O- Schicht reduziert (vergl. Kap. 3.2). In der folgenden Oxidationsflanke von 0.4 bis 1.6 V werden wieder Teile des Cu_2O zu $CuO,Cu(OH)_2$ oxidiert. Weiteres Oxidwachstum ist annähernd vernachlässigbar. Dieses Experiment liefert die ebenfalls in Abb. 6.2 gezeigte Kapazitätskurve.

Die Kurve für das Ersatzschaltbild mit Dioden in Parallelschaltung stimmt mit der elektrochemischen Kurve zufriedenstellend überein, während das klassische Ersatzschaltbild (gepunktete Linie in Abb. 6.2) definitiv abweicht. Der starke Anstieg der Kapazität bei Potentialen E > 1.3 V ist deutlich vorhanden. Sogar die Kapazitätsstufe, die der Umoxidation von Cu_2O zu $CuO,Cu(OH)_2$ entspricht, ist

sichtbar. Das Auftreten von Cu(II)-Oxid bei 0.8 V entspricht dem begrenzten Spannungsabfall an C_1, der die einfache Serienschaltung von C_1 und C_2 beendet.
Die gemessenen Potentialabfälle an den Kondensatoren des Ersatzschaltbildes sind in Abb. 6.3.b dargestellt. Man erkennt, daß der Potentialabfall an C_1 bis zum begrenzten Potentialabfall von ungefähr 0.5 V zunimmt. Der weitere Anstieg der angelegten Spannung verursacht einen Potentialabfall an C_2, und bei hohen Potentialen findet die Zunahme des Potentialabfalls in der Hauptsache an C_3 statt. Das experimentelle Verhalten des Ersatzschaltbildes kommt der Potentialverteilung in Abb. 3.2.4 gleich, die aus elektrochemischen Messungen des Oxidwachstums abgeleitet wurde.
Zunächst ist das Auftreten der Kapazitätsstufe, die der Umoxidation von Cu_2O zu $CuO,Cu(OH)_2$ entspricht, überraschend, weil eine Darstellung der partiellen Oxidation von Cu_2O nicht beabsichtigt war. Gründe für diesen Effekt sind die ähnlichen Dielektrizitätskonstanten der beiden Oxide und die Tatsache, daß das Cu(II)- Oxid durch die Oxidation des Cu(I) Oxids gebildet wird. Die Impedanzen der Cu_2O Schicht, die aufoxidiert wird und der entstehenden Cu(II) Schicht (s. Abb. 6.4) sind annähernd gleich.

Die hier vorgestellten Messungen zeigen, daß das elektrochemische Verhalten der Kupferoxide bei pH 9 und pH 12 mit dem Modell der begrenzten Potentialabfälle in den Oxidschichten erklärt werden kann. Die Potentialabhängigkeit der Kapazität von passiven Elektroden läßt sich mit Ersatzschaltbildern aus einfachen Bauteilen simulieren. Die offensichtlichen Widersprüche zwischen den klassischen Ersatzschaltbildern in Abb. 6.1 und den experimentellen Befunden dargestellt in Abb. 6.2 sind durch das erweiterte Ersatzschaltbild (Abb. 6.3a) gelöst.

7. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die potentiodynamische und potentiostatische Oxidbildung mit anschließender potentiodynamischer Reduktion von oxidischen Deckschichten auf Kupfer bei pH-Werten von 9 bis 14 studiert.

Durch computer-unterstützte Pulstechniken konnten über 9 Zehnerpotenzen der Bildungszeit sowohl Oxidschichten bei der Bildung im Monolagenbereich untersucht werden als auch solche, die unter quasi-stationären Bedingungen entstanden waren. Der Vergleich von anodischen und kathodischen Ladungen und Stromdichten erlaubt die Bestimung von Teilladungen und -stromdichten der Korrosion und der Bildung der einzelnen Oxide bis in den µs-Bereich. Durch Einsatz einer rotierenden Ringscheibenelektrode konnte zusätzlich zwischen der Korrosion von Cu(I)- und Cu(II)-Ionen unterschieden und die Korrosion während der Oxidreduktion studiert werden. Im Rahmen röntgenphotoelektronenspektroskopischer Untersuchungen konnte durch Auswertung des durch Röntgenstrahlung induzierten Cu-Augersignals die Menge an elektrochemisch gebildetem Cu_2O auf einer Cu-Oberfläche quantitativ bestimmt werden. Mit Hilfe einer geschlossenen Anordnung für die Probenpräparation un den Transfer ins Ultrahochvakuum war es möglich, weniger als eine halbe Monolage Oxid zu transferieren und durch drehwinkelabhängige Messungen nachzuweisen.
Diese Experimente führten zu einem Modell, in dem sich bei der Schichtbildung im untersuchten Zeitbereich von 10 µs bis 1000 s in Abhängigkeit vom pH-Wert und dem Bildungspotential bis zu 4 Bereiche (A,B,C,D) unterscheiden lassen.
A: Bei allen untersuchten pH-Werten und Potentialen verläuft das Oxidwachstum in den ersten ms nach einem Hochfeldmechanismus. Dabei bildet sich das wahrscheinlich amorphe Oxid CuO_x. Der Logarithmus des anodischen Gesamtstroms nimmt etwa linear mit dem Logarithmus der Bildungszeit ab. Die

Feldstärken in der Oxid- und in der Helmholtzschicht sind einander annähernd proportional. Die Überspannung in der Helmholtzschicht beträgt für die kürzesten Zeiten ca. 0.2 V. Die mit der Zeit und der Oxidmenge abfallende Elektrodenkapazität entspricht einem dielektrischen Verhalten der Oxidschicht. Die Reduktionsladung steigt bis auf etwa 1 $mCcm^{-2}$ an. In stärker alkalischen Lösungen bildet ein Anteil der durch die Doppelschicht tretenden Cu(II)-Ionen Oberflächenkeime, die zu linear mit lg t zunehmenden $Cu(OH)_2$ Inseln führen.

B: Wenn der Strom durch das Oxid unter eine kritische Grenze gesunken ist, beginnt ein neuer Zeitbereich. Die Ladungsträgerkonzentration im Oxid fällt, die Struktur wird, auch durch das zunehmende Alter der Schicht, regelmäßiger, was sich an den Veränderungen in den Reduktionsspektren ablesen läßt. Die Ausbildung einer Anreicherungsrandschicht führt zu einem fast konstanten Potentialabfall in dieser Cu_2O-Schicht und damit zu einem konstanten Potentialabfall in der Helmholtzschicht. Das Oxid verhält sich nicht mehr wie ein einfaches Dielektrikum.

C: Die sich weiter ausbreitenden $Cu(OH)_2$-Inseln wachsen im Sekundenbereich zusammen. Im Hydroxid baut sich ein Feld auf, das Sauerstoffionen zur Oxidoberfläche und Protonen in den Elektrolyten befördert. Dadurch wandelt sich das $Cu(OH)_2$ in schlechter ionenleitendes CuO um, weshalb die Feldstärke im Oxid zu- und in der Helmholtzschicht abnimmt. Durch Lochanreicherung im Cu_2O kann außerdem eine Umwandlung in CuO stattfinden.

D: Für längere Zeiten sind die Reduktionsladungen für Cu_2O und CuO konstant. Beim Übergang in diesen Bereich haben der Potentialabfall in der Helmholtzschicht und der Korrosionsstrom stark abgenommen. Es liegen quasistationäre Bedingungen vor, d.h. anodischer Gesamtstrom und Korrosionsstrom sind gleich groß.

Das Durchlaufen aller 4 beschriebenen Bereiche findet bei pH 13 und 14 bei hohen Oxidbildungspotentialen statt. Bei

mittleren Potentialen ist bei pH 14 die Übersättigung an $Cu(OH)_2$ an der Elektrodenoberfläche aufgrund der bei kürzeren Zeiten geringeren Korrosionsströme kleiner und es fällt weniger $Cu(OH)_2$ aus. Für niedrige Potentiale werden ebenso wie im gesamten Potentialbereich bei pH 9 und 12 die beiden mittleren Bereiche nicht beobachtet. Aufgrund der mit abnehmendem pH abnehmenden Löslichkeit der Cuprat-Ionen erfolgt die Bildung von $CuO,Cu(OH)_2$ zunehmend durch direkte Bildung während des Durchtrittes mit geringerem Wassergehalt.
Unter geeigneten Bedingungen können sowohl in Cu_2O als auch im CuO begrenzte Potentialabfälle erreicht werden. Die Konsistenz dieser Modellvorstellung konnte durch Simulation der Potentialabhängigkeit der Kapazität einer passiven Elektrode mit einem Ersatzschaltbild bestehend aus Widerständen, Kondensatoren und Dioden gezeigt werden.

8. Literaturverzeichnis

/1/ R. W. G. Wykoff
"Crystal Structures", Vol. I, Interscience Publischers, New York (1963)

/2/ A. F. Wells
"Structural Inorganic Chemistry", Clarendon Press, Oxford (1975)

/3/ M. Hansen
"Constitution of Binary Alloys", McGraw Hill, New York (1958)

/4/ U. Bertocci, D. R. Turner in
A. J. Bard (Ed.), "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", Marcel Dekker Inc., New York (1974)

/5/ R. Parsons
"Handboook of Electrochemical Constants", Butterworths, London (1959)

/6/ M. Pourbaix
"Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon Press, Oxford (1966)

/7/ Y. Ashworth, D. Fairhurst
J. Electrochem. Soc. 124, 506 (1977)

/8/ H. U. v. Vogel, C. Synowietz
"Chemiker Kalender", Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York (1974)

/9/ A. Guentherschulze, F. Keller
Z. Phys. 75, 78 (1932)

/10/ A. Goltzene, C. Schwab
in O. Madelung (Ed.), "Landoldt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik" (Gesamtherausgabe: K.-H. Hellwege), Gruppe III Band 17, Springer Verlag, Berlin (1983)

/11/ H. Rickert
" Electrochemistry of Solids", Springer Verlag, Berlin (1982)

/12/ K. Hauffe
" Reaktionen in und an festen Stoffen", Springer Verlag, Berlin (1966)

/13/ E. K. Oshe, I. L. Rozenfel'd
Sov. Electrochem. 4, 1080 (1968)

/14/ S. Brahms, S. Nikitine, J. P. Dahl
Phys. Lett. 22, 31 (1966)

/15/ S. P. Tandon, J. P. Gupta
Phys. Stat. Sol. B38, 363 (1970)

/16/ M. Zouaghi, B. Prevot, C. Carabatos, M. Sieskind
Phys. Stat. Sol. 11, 449 (1972)

/17/ C. Benndorf, H. Caus, B. Egert, H. Seidel, F. Thieme
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 19, 77 (1980)

/18/ B. Egert
Dissertation, Hamburg 1979

/19/ Z. Zarzebski
" Oxide Semiconductors", Pergamon Press, Oxford (1973)

/20/ S. M. Wilhelm, Y. Tanizawa, Chang-Yi Liu, N. Hackerman
Corr. Sci. 22, 791 (1982)

/21/ U. Collisi, H.-H. Strehblow
J. Electroanal. Chem. 210, 213 (1986)

/22/ H.-D. Speckmann
Diplomarbeit Universität Düsseldorf (1983)

/23/ J. W. Schultze, S. Mohr
in "Elektrochemie und Elektronik", S. 231,
Dechema-Monographie 90, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim (1981)

/24/ H. Welker, H. Weiß
in K. H. u. A. M. Hellwege (Ed.), "Landoldt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik", II. Band 6. Teil, Springer Verlag, Berlin (1959)

/25/ E. Müller
Z. Elektrochem. angew. Phys. Chem. 13, 133 (1907)

/26/ A. Hickling, D. Taylor
Trans. Faraday Soc. 44, 262 (1944)

/27/ R. W. Ohse
Z. Phys. Chem. N. F. 21, 406 (1959)

/28/ A. M. Shams El Din, F. M. Abd El Wahab
Electrochim. Acta 9, 113 (1964)

/29/ B. Miller
J. Electrochem. Soc. 116, 1675 (1969)

/30/ M. J. Dignam, D. B. Gibbs
Can. J. Chem. 48, 1242 (1970)

/31/ H. P. Leckie
J. Electrochem. Soc. 117, 1481 (1970)

/32/ C. P. Kim, K. Nobe
Corrosion NACE 27, 382 (1971)

/33/ N. A. Hampson, J. B. Lee, K. I. MacDonald
J. Electroanal. 34, 91 (1972)

/34/ J. Ambrose, R. G. Barradas, D. W. Shoesmith
J. Electroanal. Chem. 47, 47 (1973)

/35/ J. Ambrose, R. G. Barradas, D. W. Schoesmith
J. Electroanal. Chem. 47, 65 (1973)

/36/ D. D. Macdonald
J. Electrochem. Soc. 121, 651 (1974)

/37/ A. M. Castro Luna, S. L. Marchiano, A. J. Arvia
J. Electroanal. Chem. 59, 335 (1975)

/38/ A. M. T. Olmedo, R. Pereiro, D. J. Schiffrin
J. Electroanal. Chem. 74, 19 (1976)

/39/ D. W. Shoesmith, W. Lee
Electrochim. Acta 22, 1411 (1977)

/40/ S. Fletcher, R. G. Barradas, J. D. Porter,
J. Electrochem. Soc. 125, 1960 (1978)

/41/ S. L. Marchiano, C. I. Elsner, A. J. Arvia
J. Appl. Electrochem. 10, 365 (1980)

/42/ S. M. Abd El Halem, Badr G. Ateya
J. Electroanal. Chem. 117, 309 (1981)

/43/ Y. A. El-Tantawy, F. M. Al-Kharafi, A. Katrib
J. Electroanal. Chem. 125, 321 (1981)

/44/ M. J. Dignam
in "Comprehensive Treatise of Electrochemistry",
Vol. IV, Ed. J. O'M. Bockris, Plenum Press, New York
London (1981)

/45/ M. R. Gennero de Chialvo, S. L. Marchiano, A. J. Arvia
J. Appl. Electrochem. 14, 165 (1984)

/46/ M. E. Martins, A. J. Arvia
J. Electroanal. Chem. 165, 135 (1984)

/47/ Yu. P. Ipatov, N. Ya. Tomenko
Elektrokhimiya 22, 473 (1986)

/48/ H. R. Schöppel, H. Gerischer
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 1237 (1971)

/49/ K. L. Hardee, A. J. Bard
J. Electrochem. Soc. 124, 215 (1977)

/50/ U. Bertocci
J. Electrochem. Soc. 125, 1598 (1978)

/51/ W. Paatsch
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81, 645 (1977)

/52/ J. M. M. Droog, C. A. Alderliesten,
P. T. Alderliesten, G. A. Bootsma
J. Electroanal. Chem. 111, 61 (1980)

/53/ M. Yamashita, K. Omura, D. Hirayama
Surf. Sci. 96, 443 (1980)

/54/ M. Yamashita, K. Omura, N. Inoue, H. Takemura
Metallic Corrosion Proceedings of the 8th
International Congres on Metallic Corrosion, 123
(1981)

/55/ U. Sander, H.-H. Strehblow, J. K. Dohrmann
J. Phys. Chem. 85, 447 (1981)

/56/ B. Pointu, M. Braisaz, P. Poncet, J. Rousseau,
N. Muhlstein
J. Electroanal. Chem. 122, 111 (1981)

/57/ F. P. Koffyberg, F. A. Benko
J. Appl. Phys. 53, 1173 (1982)

/58/ B. Pointu, M. Braizaz, P. Poncet, J. Rousseau
J. Electroanal. Chem. 151, 65 (1983)

/59/ B. Pointu, M. Braizaz, P. Poncet, J. Rousseau
J. Electroanal. Chem. 151, 79 (1983)

/60/ J. K. Dohrmann, U. Sander, H.-H. Strehblow
Z. Phys. Chem. N. F. 134, 41 (1983)

/61/ A. A. Milgram
J. Appl. Phys. 54, 1053 (1983)

/62/ A. A. Milgram
J. Appl. Phys. 54, 4692 (1983)

/63/ D. Tench, L. F. Warren
J. Elektrochem. Soc. 130, 869 (1983)

/64/ L. M. Abrantes, L. M. Castillo, C. Norman, L. M. Peter
J. Electroanal. Chem. 163, 209 (1984)

/65/ F. di Quarto, S. Piazza, C. Sunseri
Electrochim. Acta 30, 315 (1985)

/66/ J. C. Hamilton, J. C. Farmer, R. J. Anderson
J. Electrochem. Soc. 133, 739 (1986)

/67/ C.-H. Pyun, S.-M. Park
J. Electrochem. Soc. 133, 2024 (1986)

/68/ M. Novak, A. Sücs
J. Electroanal. Chem. 210, 229 (1986)

/69/ M. Novak, A. Sücs
J. Electroanal. Chem. 210, 237 (1986)

/70/ A. Sücs, M. Novak
J. Electroanal. Chem. 210, 247 (1986)

/71/ D. W. Shoesmith, T. E. Rummery, D. Owen, W. Lee
J. Electrochem. Soc. 123, 790 (1976)

/72/ D. W. Shoesmith, T. E. Rummery, D. Owen, W. Lee
Electrochim. Acta 22, 1403 (1977)

/73/ H.-H. Strehblow, B. Titze
Electrochim. Acta 25, 839 (1980)

/74/ N. S. McIntyre, S. Sunder, D. W. Shoesmith, F. W. Stanchell
J. Vac. Sci. Technol. 18, 714 (1981)

/75/ D. W. Shoesmith, S. Sunder, M. G. Bailey, G. J. Wallace, F. W. Stanchell
J. Electroanal. Chem. 143, 153 (1983)

/76/ B. P. Löchel
Dissertation Freie Universität Berlin (1981)

/77/ B. P. Löchel, H.-H. Strehblow
Werkst. Korr. 31, 353 (1980)

/78/ D. J. G. Ives, G. J. Janz
" Reference Electrodes", Academic Press, New York (1961)

/79/ W. J. Hammer, S. F. Acree
J. Research NBS 33, 87 (1944)

/80/ M. J. Vasile, C. G. Enke
J. Electrochem. Soc. 112, 865 (1965)

/81/ R. Jasinski
J. Electrochem. Soc. 121, 1579 (1974)

/82/ U. König, M. M. Lohrengel
in "Grundlagen von Elektrodenreaktionen", (Ed. J. W. Schultze), Dechema-Monographie 102, S. 99, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim (1986)

/83/ M. M. Lohrengel
Dissertation Freie Universität Berlin (1977)

/84/ K. Bachmann, J. K. Dohrmann
J. Electroanal. Chem. 21, 311 (1969)

/85/ H.-H. Strehblow, J. Wenners
Z. Physik. Chem. N. F. 98, 199 (1975)

/86/ J. W. Schultze, D. Dickertmann
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 528 (1978)

/87/ D'Ans / Lax
"Taschenbuch für Chemiker und Physiker", Band I (Ed. E. Lax), Springer Verlag, Berlin (1967)

/88/ B. Kernig, Dissertation Universität Düsseldorf (1986)

/89/ M. M. Lohrengel, J. W. Schultze
Electrochim. Acta 21, 957 (1976)

/90/ U. Stimming, J. W. Schultze
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 1297 (1976)

/91/ S. Haupt, U. Collisi, H.-D. Speckmann, H.-H. Strehblow
J. Electroanal. Chem. 194, 179 (1985)

/92/ S. Haupt, C. Calinski, U. Collisi, H. W. Hoppe, H.-D. Speckmann, H.-H. Strehblow
Surf. Interface Anal. 9, 357 (1986)

/93/ H.-H. Strehblow, H.-D. Speckmann
Werkst. Korros. 35, 512 (1984)

/94/ J. W. Schultze, M. M. Lohrengel
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 552 (1976)

/95/ N. Cabrera, N. F. Mott
Rep. Progr. Phys. 12, 163 (1949)

/96/ K. J. Vetter
" Elektrochemische Kinetik", Springer Verlag, Berlin (1961)

/97/ Yu. V. Pleskov, V. Yu Filinovskii
" The Rotating Ring Disk Elektrode", Consultants Bureau, New York (1976)

/98/ K. J. Vetter, F. Gorn
Elektrochim. Acta 18, 321 (1973)

/99/ U. König, M. M. Lohrengel, J. W. Schultze
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 91, 426 (1987)

/100/ D. Vasquez Moll, M. R. G. De Chialvo, R. C. Salvarezza, A J. Arvia
Elektrochim. Acta 30, 1011 (1985)

/101/ M G. Figueroa, M. F. L. De Mele, R. C. Salvarezza, A. J. Arvia
Elektrochim. Acta 32, 231 (1987)

/102/ K. J. Vetter
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 58, 230 (1954)

/103/ G. Panzner, B. Egert, H. P. Schmidt
Surf. Sci. 151, 400 (1985)

/104/ J. E. Castle, D. Epler
Proc. R. Soc. Lond. A339, 49 (1974)

/105/ J. P. Tobin, W. Hirschwald, J. Cunningham
Appl. Surf. Sci. 16, 441 (1983)

/106/ P. E. Larson
J. Electron Spectrosc. 4, 213 (1974)

/107/ T. S. Sampath Kumar, M. S. Hedge
Appl. Surface Sci. 20, 290 (1985)

/108/ H. E. Bishop
Surf. Interface Anal. 3, 272 (1981)

/109/ D. Briggs, M. P. Seah
" Practical Surface Analysis", John Wiley and Sons, Chichester (1983)

/110/ J. C. Klein, Chung Ping Li, D. M. Hercules, J. F. Black
Appl. Spectrosc. 38, 729 (1984)

/111/ M. P. Seah, W. A. Dench
Surf. Interface Anal. 1, 2 (1979)

/112/ H. Scofield
J. Electron Spectrosc. 8, 129 (1976)

/113/ H. Gerischer
Adv. Electrochem. Engng 1, 139 (1961)

/114/ R. Memming
in "Electroanalytical Chemistry", Vol XI, S. 1, Dekker (1979)

/115/ S. R. Morrison
" Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes", Plenum Press, New York (1980)

/116/ J. F. McCann, S. P. S. Badwal
J. Electrochem. Soc. 129, 551 (1982)

/117/ P. G. Bruce
J. Electroanal. Chem. 181, 289 (1984)

/118/ K. Chandrasekaran, M. Weichold, F. Gutmann,
J. O'M. Bockris
Electrochim. Acta 30, 961 (1985)

/119/ M. M. Lohrengel, P. K. Richter, J. W. Schultze
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 490 (1979)

/120/ A. Savitzky, M. J. E. Golay
Anal. Chem. 36, 1627 (1964)

9. Anhang

9.1 Rechnerprogramme

In diesem Kapitel sollen die bei den Umschaltmessungen am Draht benutzten Datenerfassungs- und Auswerteprogramme sowie ihre Abfolge skizziert werden.

Bei den Messungen wurde eine große Anzahl verschiedener Informationen wie anodischer Gesamtstrom und Gesamtladung, Reduktionsladungen, Elektrodenkapazität und Reduktionsspektren, Peakpotentiale etc. beinhalten, erfaßt. Aus diesen Meßwerten wurden weitere Größen wie Korrosions- und Oxidbildungsströme ermittelt. Durch Variation der experimentellen Parameter wie Oxidbildungspotential, Oxidbildungszeit und pH-Wert des Elektrolyten entstanden etwa 1000 verschiedene Experimente. Diese große Anzahl von Experimenten und und ermittelten Größen legt nahe, die Daten mit einem Rechner zu erfassen und auszuwerten.

Das Datenerfassungsprogramm "Kupfer" sollte eine schnelle Auswertung eines Teils der Meßdaten gestatten, um das Experiment beurteilen und gegebenenfalls wiederholen zu können. Verschiedene Programmteile, z. B. die Bestimmung der relativen Rauhigkeit der Elektrode oder die Messung der Zeitabhängigkeit des anodischen Stroms oder der Elektrodenkapazität müssen in beliebiger Reihenfolge möglich sein.

Nach dem Start des Programms werden auf dem Bildschirm zunächst die experimentellen Parameter wie Oxidbildungspotential und -zeit, die Widerstände in den Differenzverstärkern, der Rauhigkeitsfaktor, die geometrische Elektrodenoberfläche und der pH-Wert des vorhergehenden Experimentes dargestellt, um sie evtl. für das nächste Experiment zu ändern. Das hier erscheinende Menü ist der zentrale Teil des Programms. Für den nächsten Schritt hat man die Wahl zwischen der Bestimmung der

Rauhigkeit, der Messung des anodischen Stromtransienten und des zugehörigen Reduktionsspektrums, der Auswertung dieses Experiments, einer evtl. erforderlichen zusätzlichen Glättung des Reduktionsspektrums zur Bestimmung der Maxima und Minima, der Messung des Kapazitätstransienten, der Abspeicherung eines Datensatzes sowie der Beendigung des Programms.

Normalerweise beginnt man mit der Bestimmung der relativen Rauhigkeit, u. a. auch um die Elektrode vor jedem Experiment in der gleichen Weise vorzubehandeln. Die dazu nötigen Ladekurven (s. Kap. 2.1.2) werden vom Rechner getriggert und ausgewertet. Danach kehrt das Programm ins Menü zurück.

Vor jeder Messung wird die Netzzeituhr abgeschaltet, um Interrupts zu vermeiden. Der Transientenrekorder wird für externe Triggerung vorbereitet.
Anschließend wird der potentiostatische Puls ausgelöst. Pro Zehnerpotenz in der Zeit werden 10 Meßwerte gespeichert.
Das auf die potentiostatische Oxidbildung folgende Reduktionsspektrum wird mit bis zu 900 Werten digitalisiert. Die genaue Zahl hängt vom Start- und vom Endpotential der Reduktionsflanke ab. Die relativ hohe Anzahl von Werten wird benutzt, um durch Glättung eine Rauschverminderung zu erreichen. Gleichzeitig wird der Anfang der Reduktionsflanke mit einem Analogoszilloskop registriert, um den korrekten Beginn der Reduktionsflanke, bei dem der Strom nahezu 0 sein sollte, zu ermitteln.

Bei einem erfolgreichen Experiment besteht der nächste Schritt in einer Teilauswertung der registrierten Daten. Die anodischen Ströme und die Elektrodenkapazitäten werden aus den gewandelten Spannungen unter Berücksichtigung des zeitabhängigen Wertes für den Meßbereich, die Probenoberfläche und die relative Rauhigkeit berechnet. Die doppelt logarithmische Darstellung des anodischen Stroms in Abhängigkeit von der Zeit auf dem Bildschirm gestattet eine weitere kritische Einschätzung des Experiments.

Normalerweise wird ein in etwa linearer Zusammenhang erwartet. Zeitlich aufeinanderfolgende Experimente beim gleichen Bildungspotential sollten in ihrem gemeinsamen Zeitbereich keine Diskrepanz zeigen, wenn die Messungen reproduzierbar sind. Zusätzlich zu den Stromkurven werden die Auflösungsgrenzen der verschiedenen Empfindlichkeitsbereiche und das Überschreiten des Meßbereiches angezeigt, was bei einer Wiederholung die Auswahl der günstigsten Meßbereiche erleichtern soll. Die anodische Ladungsmenge wird ebenfalls angezeigt, nachdem sie durch numerische Integration ermittelt wurde.

Bei der Kapazitätsmessung handelt es sich um eine Variante der anodischen Strommessung. Während des Transienten werden dem Elektrodenpotential kleine Rechteckpulse überlagert.Die resultierenden Ströme werden registriert und integriert. Bei einem großen Teil der Experimente nimmt C exponentiell mit t ab. Deshalb zeigt die graphische Darstellung auf dem Bildschirm die Abhängigkeit von C über lg t.

Das Reduktionsspektrum wird in geglätteter Form dargestellt. Die Datenreduktion ist sinnvoll, da ein solches Spektrum mit ca. 150 Punkten exakt beschrieben werden kann. Die Vorteile bestehen in einem geringeren nötigen Speicherplatz und einer kürzeren Auswertezeit nach jedem Experiment. Der benutzte Glättungsalgorithmus entspricht nahezu dem von Savitzky und Golay /120/ beschriebenen Verfahren. Es handelt sich um eine gewichtete Mittelwertbildung aus dem Stromwert zum betrachteten Zeitpunkt und der 8 am nächsten benachbarten Werte. Die Daten werden um den Faktor 4 reduziert.

Anschließend wird die erste Ableitung des Reduktionsspektrums gebildet, um die relativen Maxima und Minima zu bestimmen, die den Maxima der Reduktionspeaks bzw. den Integrationsgrenzen der einzelnen Peaks entsprechen. Um mögliche Unstetigkeiten am Anfang und am Ende der Reduktionsflanke zu unterdrücken, werden in diesem Fall die ersten und die letzten 5 Werte vernachlässigt. Die erste

Ableitung wird durch ein 9-Punkte Glättungspolynom /120/ erhalten. Benötigt wird das Vorzeichen der ersten Ableitung, das Plus, Minus oder Null sein kann. Ein Extremum wird identifiziert, wenn eine der folgenden Bedingungen für 2 oder 3 aufeinanderfolgende Punkte erfüllt wird: Wenn sich das Vorzeichen von Plus nach Minus ändert, handelt es sich um ein Maximum, andernfalls um ein Minimum. Jedes Maximum ist von 2 Minima umgeben. Folgen 2 Minima oder 2 Maxima aufeinander, wird die Stromkurve stärker geglättet. Die Flächen der verschiedenen Reduktionspeaks werden mit verschiedenen Farben unterlegt, die Maxima durch einen vertikalen Strich gekennzeichnet. Die weitere Auswertung besteht in der Integration der einzelnen Peaks und des Gesamtspektrums sowie der Berechnung des Verhältnisses von anodischer zu kathodischer Ladung.

Bei der Abspeicherung der Daten ermöglicht ein einheitlicher Aufbau der Datenfiles den Zugriff weiterer Auswerteprogramme auf die gespeicherten Daten. Eine Auflistung des Datenfiles muß leicht verständlich sein und eine Rekonstruktion des Experiments zulassen. Deshalb enthält der Kopf des Datenfiles Informationen wie die laufende Nummer des Experiments, Art der Messung, Datum und Uhrzeit, Oxidbildungspotential und -zeit, pH-Wert, Rauhigkeit, den Potentialbereich der Reduktionsflanke und die Anzahl der Peaks im Reduktionsspektrum mit den entsprechenden Ladungsmengen. Daran schließen sich die Meßwerte der Ströme bzw. der Kapazität an, wobei hier jeweils der erste Wert der Anzahl der folgenden Meßwerte entspricht.

Vor der Beendigung des Programms wird der letzte Satz der experimentellen Parameter gespeichert.

So entstehen einige hundert Datenfiles, teilweise aus technischen Gründen nicht in der logischen Reihenfolge. Manchmal ist es nötig, einen Teil der Messungen zu

wiederholen, wobei in der Reihenfolge auch eine Lücke existieren kann.
Deshalb wird das Sortierprogramm "Kusort" benötigt. Es übergeht fehlende Spektrennummern und sortiert nach Bildungspotential, -zeit und pH-Wert. Es erzeugt ein Wertearray, das alle ausgewerteten Daten enthält und zu ihrer graphischen Darstellung benutzt wird. Die logische Reihenfolge der Daten verringert die Rechenzeit weiterer Auswerte- und Plotprogramme und gestattet eine Auswertung, die auf eine Gruppe von Experimenten zugreift. Das Sortieren geschieht nach der Methode des direkten Einsetzens. Beginnend mit dem zweiten Element einer Datenmenge wird in jedem Schritt ein Element genommen, mit den vorhergehenden Elementen verglichen und an der richtigen Stelle eingesetzt. Dieses Verfahren benötigt wenig Speicherplatz und arbeitet sehr effektiv, wenn sich ein großer Teil der Daten schon in der richtigen Reihenfolge befindet. Das Programm liest den Kopf der zu sortierenden Datenfiles, bis E_f, t_f und pH des Experiments registriert sind. Bei der Sortierung hat der pH die höchste Priorität, gefolgt vom Oxidbildungspotential. Die logische Reihenfolge wird in der ersten Spalte des Wertearrays, das hier aus 28 Spalten und 1000 Zeilen besteht.

Das Auswerteprogramm "Ausw" greift auf die experimentellen Datenfiles in der logischen Reihenfolge zu, liest den Kopf und trägt Daten wie E_f und t_f, die verschiedenen Ladungsdichten, die Potentiale der Reduktionspeakmaxima und den letzten Wert eines Transienten in die entsprechenden Spalten des Wertearrays ein.
Um einen Einfluß der Pulse zur Bestimmung der Elektrodenkapazität auf die Bestimmung des anodischen Stroms auszuschließen, wurde die Elektrodenkapazität in separaten Experimenten bei jedem Oxidbildungspotential bestimmt. Nun werden die Kapazitätswerte den anderen Experimenten zugeordnet. Der Korrosionsstrom wird aus der Differenz

zwischen gemessenem anodischen Strom und des durch Differentiation der Reduktionsladung nach der Oxidbildungszeit ermittelten Oxidbildungsstromdichte berechnet. Alle diese Werte werden in den entsprechenden Spalten des Wertearrays abgespeichert.

Für eine angemessene Darstellung der gemessenen und berechneten Daten wurden verschiedene Plotprogramme benutzt.

Die Reduktionsspektren sind für eine weitere Interpretation sehr wichtig. Die beobachteten Peaks zeigen kontinuierliche Verschiebungen und Umwandlungen und können verschiedenen Oxidspezies zugeordnet werden, wobei hierfür ein Vergleich bei einem Oxidbildungspotential und den verschiedenen Oxidbildungszeiten sinnvoll ist. Die Darstellung geschieht in einem Rahmen unter Verwendung der Datenfiles, die in der durch das Wertearray festgelegten Reihenfolge abgebildet werden. Ähnliche Programme existieren zur Dokumentation der Zeitabhängigkeit des anodischen Stroms in einer doppelt logarithmischen Auftragung und zur Darstellung der Elektrodenkapazität und der Lage der Reduktionspeakmaxima über lg t. Das Problem bei den Reduktionsspektren ist, daß hierbei bis zu 20 stark unterschiedliche Spektren verglichen werden müssen. Die Reduktionsladung wächst mit der Zeit von einigen 10 μCcm^{-2} auf einige $mCcm^{-2}$ an, besonders bei höheren Elektrodenpotentialen. Deshalb ist in vielen Fällen die Verwendung eines konstanten Strommaßstabs unbefriedigend.

Das wurde in einem zusätzlichen Plotprogramm für die Reduktionsspektren berücksichtigt. Hier geht in die Stromskala zur Stauchung die Wurzel aus der Gesamtreduktionsladung ein. Eine pseudo dreidimensionale Darstellung wurde nicht gewählt, weil sie die Ermittlung der Peaklagen aus der Darstellung heraus behindert.

Bei diesen Programmen ist ein vollauotmatischer Durchlauf mit einem Plotter mit automatischem Blatteinzug möglich.

Ein weiteres Programm ("Bild") gestattet die graphische Darstellung des Wertearrays. Es kombiniert für jede gezeichnete Kurve Teile zweier Spalten dieses Arrays. Die ausgewählten Werte können in verschiedenen mathematischen Zusammenhängen gegeneinander aufgetragen werden.

9.2 Liste der verwendeten Symbole

1,2,x	: beziehen sich als Index auf Cu(I) bzw. auf Cu(II) oder CuO_x
I	: Peak der Reduktion von Cu(I) zu Cu(0)
II	: Peak der Reduktion von Cu(II) zu Cu(I)
a	: Tailkonstante
A	: Konstante, Zeitbereich (Hochfeldbereich)
AI	: 1. anodischer Peak während potentiodynamischer Stromspannungskurve
AII	: 2. anodischer Peak
b	: Konstante, b-Faktor der Tafelgleichung, Tailkonstante
B	: Konstante, Zeitbereich (Halbleiterbereich)
B_i	: Konstanten zur Berechnung von Ausdringtiefen
c	: Tailkonstante
c_o	: Bulkkonzentration
c_s	: Konzentration an der Elektrodenoberfläche
C	: Elektrodenkapazität, Zeitbereich (Inselbereich)
C_1, C_2	: Kapazität von der Cu_2O-bzw. CuO-Schicht
C_E	: Kapazität am Ersatzschaltbild gemessen
C_H	: Kapazität der Helmholtzschicht
C_{ox}	: Kapazität der Oxidschicht
C_{sc}	: Kapazität der Raumladungsrandschicht
C_t	: gemessene Gesamtkapazität
d	: Schichtdicke, Diffusionsschichtdicke
d_{Auger}	: durch Auswertung des Cu Augersignals bestimmte Cu_2O Schichtdicke
d_{diff}	: Diffusionsschichtdicke
d_{red}	: durch elektrochemische Reduktion bestimmte Cu_2O-Schichtdicke
D	: Relative Dielektrizitätskonstante, Zeitbereich (Passivbereich)
D_o	: Dielektrizitätskonstante des Vakuums
D_{CuII}	: mittlerer Diffusionskoeffizient für Cu-II Ionen

D_{ox}, D_M : Atomdichten des Metalls bzw. Oxids
$D_{ox}(O^{2-})$,
$D_{ox}(Cu^{+})$: Atomdichten von Sauerstoff bzw. Cu in Cu_2O

e : Elementarladung
E : Elektrodenpotential oder elektron. Energie
$\vec{E}$: Feldstärke
ΔE : Elektrodenpotentialdifferenz
E_o : Gleichgewichtsoxidbildungspotential
E_B : Bindungsenergie der Elektronen
E_C : Energie der Leitungsbandkante
E_D : Scheibenpotential
E_f : Oxidbildungspotential
E_F : Ferminiveau
E_{Hyd}, E_{ox} : Reduktionspotential von Hydroxid bzw. Oxid
E_{kin} : Kinetische Energie der Elektronen
E_{R1}, E_{R2} : Halbringpotentiale
$E_{red,max}$: Potentiale der Reduktionspeakmaxima
E_{redII} : Potential des Maximums von PeakII
E_{redx} : Potential des Maximums des CuOx-Reduktionspeaks
E_V : Energie der Valenzbandkante

F : Faradaykonstante

g : Lorentz/Gauss Anteil
G : Lorentz/Gauss Funktion

h : Peakhöhe
h_j : Wichtungsfaktor
H_1, H_2 : Höhe der Standardsignale
HESS : Wasserstoffelektrode in gleicher Lösung

i : Stromdichte
i_o : Austauschstromdichte, Konstante
i_+ : anodische Gesamtstromdichte
i_- : kathodische Stromdichte
i_{corr} : Korrosionsstromdichte
$i_{corr,o}$: stationäre Korrosionsstromdichte

$i_{corr,p}$: Korrosionsstromdichte während der Oxidbildung
$i_{corr,r}$: Korrosionsstromdichte während der Reduktion
i_{crit} : anodische Stromdichte vor der Oxidseparation
i_{diff} : Diffusionsgrenzstrom
i_D : Stromdichte an der Scheibe
i_{ox} : Oxidbildungsstromdichte
$i_{ox,o}$: stationäre Oxidbildungsstromdichte
$i_{ox,t}$: Gesamtoxidbildungsstromdichte
I : Intensität
I_{O1s} : Intensität des O1s-Signals
$I(O^{2-})$: Intensität des oxidischen Anteils des O1s-Signals
$I_{ox}(Cu)$,
$I_M(Cu)$: Intensität des oxidischen bzw. metallischen Cu-Augersignals

LB : Leitungsband

M : Molekulargewicht

P_s : Peakform der Standards

Q : Ladungsmenge (allgemein)
ΔQ : Konstante
Q_+ : anodische Gesamtladung
Q_{corr} : Korrosionsladung
$Q_{corr,p}$: Korrosionsladung während der Oxidbildung
$Q_{corr,r}$: Korrosionsladung während der Oxidreduktion
$Q(H_2O)$: Ladungsmenge verursacht durch Oxidation von Wasser
Q_{kond} : Anteil an CuO_x, der sich dielektrisch verhält
Q_{leit} : Anteil einer gut leitfähigen Spezies an CuO_x
$Q_{ox,t}$,
Q_{red} : Gesamtreduktionsladung
Q_{redox} : Ladungsmenge durch Umsatz eines Redoxsystems
Q_x : Reduktionsladung von CuO_x

r : relative Rauhigkeit, Rauhigkeitsfaktor
R : allgemeine Gaskonstante, Widerstand

R_1, R_2 : Widerstände für Cu2O bzw. CuO (Ersatzsch.)
R_H : Widerstand der Helmholtzschicht (Ersatzsch.)
R_{sc} : Widerstand der Raumladungsrandschicht (Ersatzsch.)

SCE : Standardkalomelelektrode
SHE : Standardwasserstoffelektrode

t : Zeit
T : absolute Temperatur, Tailfunktion
t_f : Oxidbildungszeit

U : Spannung
ΔU : Spannungsdifferenz
$U_1, U_2, U_3,$
U_t : Spannungsabfälle am Ersatzschaltbild gemessen

VB : Valenzband
V_{mol} : Molvolumen

w : Peakbreitenparameter

x_o : Peakposition

z : Ionenladung
Z : Impedanz

α : Durchtrittsfaktor, Symmetriefaktor
α_{corr} : Durchtrittsfaktor für die Korrosion
α_{ox} : Durchtrittsfaktor für die Schichtbildung
δ : Sprungentfernung im Gitter
η : Überspannung
θ : Bedeckungsgrad, Drehwinkel gegen die Oberflächennormale
λ_{ox}, λ_M : Ausdringtiefen der Photoelektronen aus dem Oxid bzw. Metall
σ : Photoionisationsquerschnitt
σ_{O1s} : Photoionisationsquerschnitt für das O1s-Signal
$\sigma_{Cu,LMM}$: formaler Empfindlichkeitsfaktor für das röntgeninduzierte Augersignal

φ	: Potential
$\Delta\varphi_H$	: Potentialabfall in der Helmholtzschicht
$\Delta\varphi_{ox}$	: Potentialabfall im Oxid (allgemein)

Lebenslauf

Persönliche Daten:	Horst-Dieter Speckmann geboren am 5. 6. 1957 in Solingen Eltern: Horst Speckmann Christel Stoffl, verw. Speckmann, geb. Seibert Seit 15. 2. 1980 verheiratet mit Beate Speckmann, geb. Georg
Schulbildung:	Grundschule Solingen Zentral (1964 - 1967) Humboldt-Gymnasium Solingen (1967 - 1976) Abitur am 2. 6. 1976
Studium:	Studium der Chemie an der Universität Düsseldorf (1976 - 1982) Beginn der Diplomarbeit im Sept. 1982 am Institut für Physikalische Chemie II Abschluß der Diplomarbeit im Juli 1983 Beginn der Arbeiten zur Dissertation im September 1983 Abschluß der Dissertation im Sommersemester 1987
Forschungstätigkeit:	Wissenschaftl. Mitarbeiter im Forschungsprogramm "Korrosionsverhalten und elektrochemisches Verhalten von Kupfer" des Ministeriums für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen von 1983-1986 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im BMFT Projekt "Oberflächeneigenschaften von Titan und Hafnium in der Gasphase und im Elektrolyten" 1983-1984 Mitarbeit im DFG Programm "Startmechanismen der Lochkorrosion"

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606